

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-171156

(43)Date of publication of application : 17.06.2003

(51)Int.Cl. C04B 24/26
C04B 24/32
C04B 28/02
C08F290/06
// C04B103:32

(21)Application number : 2002-275390 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD
(22)Date of filing : 20.09.2002 (72)Inventor : YAMASHITA AKIHIKO
TANAKA HIROMICHI
HIRATA TAKESHI
UNO TORU
ONDA YOSHIYUKI

(30)Priority

Priority number : 2001298756 Priority date : 28.09.2001 Priority country : JP

(54) CEMENT ADMIXTURE AND CEMENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cement admixture which exhibits high dispersibility and slump loss-inhibiting performance and has sufficient viscosity-lowering property even in the region with a high water reducing rate, and to provide a cement composition using the same.

SOLUTION: The cement admixture contains, as essential ingredients, three components of a copolymer (A), an unsaturated polyalkylene glycol ether-based monomer (a), and a non-polymeric polyalkylene glycol (B) free from alkenyl groups, wherein the content of the monomer (a) is 1 to 100 mass % of the content of copolymer (A) and the content of the non-polymeric polyalkylene glycol (B) free from the alkenyl groups is 1 to 50% of the content of the copolymer (A). The copolymer (A) contains, as essential constitution units, a constitution unit (I) derived from the monomer (a) and a constitution unit (II) derived from an unsaturated monocarboxylic acid-based monomer, and the content of each of the constitution units (I) and (II) is ≥ 1 mass %, based on all constitution units in the cement admixture.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-171156

(P 2 0 0 3 - 1 7 1 1 5 6 A)

(43) 公開日 平成15年6月17日 (2003. 6. 17)

(51) Int. Cl. ⁷

C04B 24/26

識別記号

F I

C04B 24/26

テーマコード (参考)

B 4G012

E 4J027

F

H

A

24/32

24/32

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全28頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-275390 (P 2002 - 275390)

(22) 出願日 平成14年9月20日 (2002. 9. 20)

(31) 優先権主張番号 特願2001-298756 (P 2001 - 298756)

(32) 優先日 平成13年9月28日 (2001. 9. 28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 山下 明彦

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 田中 宏道

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント混和剤及びセメント組成物

(57) 【要約】

【課題】 高い分散性とスランブロス防止性とを発揮するとともに、粘性低減性をも発揮し、しかも高減水率領域においてもこれらの特性を充分に有するセメント混和剤及びこれを用いてなるセメント組成物を提供する。

【解決手段】 共重合体 (A)、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及びアルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の3成分を必須成分として含み、かつ、単量体 (a) の含有量が共重合体 (A) に対して1~100質量%であり、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の含有量が共重合体 (A) に対して1~50質量%であり、該共重合体 (A) は、該単量体 (a) 由来の構成単位 (I) と不飽和モノカルボン酸系単量体由来の構成単位 (II) とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位 (I) と構成単位 (II) とが各々全構成単位中の1質量%以上を占めるものであるセメント混和剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共重合体(A)、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)及びアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の3成分を必須成分として含み、かつ、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)の含有量が共重合体(A)に対して1~100質量%であり、アルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の含有量が共重合体(A)に対して1~50質量%であるセメント混和剤であって、該共重合体(A)は、該不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)と不飽和カルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位(I)と構成単位(II)とが各々全構成単位中の1質量%以上を占めるものであり、該不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)は、下記一般式

(1) ;



(式中、Yは、炭素原子数5~8のアルケニル基を表す。R¹Oは、同一若しくは異なって、炭素原子数2~18のオキシアルキレン基を表す。R²は、水素原子又は炭素原子数1~30の炭化水素基を表す。nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり1~500の数を表す。)で表されるものであり、該不飽和カルボン酸系単量体(b)は、不飽和モノカルボン酸系単量体であることを特徴とするセメント混和剤。

【請求項2】 共重合体(A)、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)及びアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の3成分を必須成分として含み、かつ、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)の含有量が共重合体(A)に対して1~50質量%であり、アルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の含有量が共重合体(A)に対して6~50質量%であるセメント混和剤であって、該共重合体(A)は、該不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)と不飽和カルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位(I)と構成単位(II)とが各々全構成単位中の1質量%以上を占めるものであり、該不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)は、下記一般式(1) ;



(式中、Yは、炭素原子数5~8のアルケニル基を表す。R¹Oは、同一若しくは異なって、炭素原子数2~18のオキシアルキレン基を表す。R²は、水素原子又は炭素原子数1~30の炭化水素基を表す。nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり1~500の数を表す。)で表されるものであることを特徴とするセ

メント混和剤。

【請求項3】 前記不飽和カルボン酸系単量体(b)は、下記一般式(2) ;

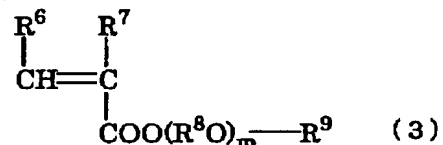
【化1】



(式中、R³、R⁴及びR⁵は、同一若しくは異なって、水素原子、メチル基又は—(CH₂)_pCOOX基を表す。尚、不飽和カルボン酸系単量体(b)が不飽和モノカルボン酸系単量体である場合には、R³、R⁴及びR⁵は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。Xは、同一若しくは異なって、水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基又は有機アミン基を表す。pは、0~2の整数を表す。COOX基が2個存在する場合には、2個の—COOX基により—COOCO—基が形成されていてもよい。)で表されるものであることを特徴とする請求項1又は2記載のセメント混和剤。

【請求項4】 前記共重合体(A)は、更に、下記一般式(3) ;

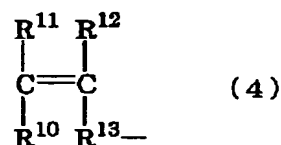
【化2】



(式中、R⁶及びR⁷は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。R⁸Oは、同一若しくは異なって、炭素原子数2~18のオキシアルキレン基を表す。mは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり1~500の数を表す。R⁹は、水素原子又は炭素数1~30の炭化水素基を表す。)で表される(ポリ)アルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(c)由来の構成単位(III)を有し、かつ、構成単位(III)が全構成単位中の1質量%以上を占めるものであることを特徴とする請求項1、2又は3記載のセメント混和剤。

【請求項5】 前記一般式(1)におけるYは、下記一般式(4) ;

【化3】



(式中、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。R¹³は、前記一般式

(1)における $-O(R^1O)_nR^2$ との結合点であって、 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ を表す。 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} 中の合計炭素原子数は、3である。)で表される基であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載のセメント混和剤。

【請求項6】 請求項1、2、3、4又は5記載のセメント混和剤、セメント及び水を必須成分として含むことを特徴とするセメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セメント混和剤及びこれを用いたセメント組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】セメントに水を添加したセメントペーストや、これに細骨材である砂を混合したモルタル、更に粗骨材である小石を混合したコンクリートは、各種構造物等に大量に使用されている。そして昨今のコンクリート業界では、コンクリート建造物の耐久性と強度の向上が強く求められており、これを達成するには単位水量の低減が重要な課題になっている。しかしながら、モルタルやコンクリートは、経時的にセメントと水との水和反応が進行して硬化するため、スランプロス、すなわち水添加後の時間経過と共に流動性が低下する現象が避けられないのが一般的である。このようなセメントの分散性を確保すべく、種々のセメント分散剤が開発されている。

【0003】各種セメント分散剤のうち、特にポリカルボン酸系のセメント分散剤は、ナフタレン系等他のセメント分散剤に比べて高い分散性能を発揮する点で有利であり、このようなセメント分散剤として、特定の不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体とマレイン酸系単量体とを特定の比率で用いて導かれる共重合体を含むセメント分散剤が提案されている(例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3参照。)

【0004】また、ポリカルボン酸系共重合体以外と、それ以外の成分とを必須とする添加剤として、(a)特定構造を有するポリオキシアルキレン誘導体の単位と(b)無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸塩、マレイン酸エステルから選ばれる単位とを必須単量体とし、(a)及び(b)の組成比や重量平均分子量が特定である共重合体(イ)と、特定構造のポリオキシアルキレン誘導体(ロ)とを含有し、これらの配合比が特定範囲であるセメント用添加剤組成物が開示され(特許文献4参照。)、ポリカルボン酸系共重合体及び/又はその塩とポリアルキレングリコール誘導体とを含有するセメント添加剤であって、少なくとも不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(A)と不飽和モノ・

(ジ)カルボン酸系単量体(B)とをその単量体成分とする共重合体を1種又は2種以上含有するセメント添加剤が開示されている(例えば、特許文献5参照。)

【0005】しかしながら、これらのポリカルボン酸系セメント分散剤も、スランプロスを完全に解消するまでには到っておらず、更に、高強度コンクリートに必要とされる高減水率領域においては、コンクリート組成物のワーカビリティの低下といった問題が生じている。すなわち、高減水率領域では、コンクリートの流動性が低下し、特に高シェアー下における粘性が高くなり、ポンプ圧送時のポンプ負荷が極めて大きくなってポンプ圧送に弊害が生じているのが現状である。従って、高減水率領域においても高い分散性とスランプロス防止性を発揮することができるとともに、粘性低減性をも発揮するセメント分散剤について工夫の余地があった。

【0006】更に、ポリアルキレングリコールを側鎖に有するポリアルキレングリコール系単量体単位及びカルボン酸系単量体単位を含むポリカルボン酸を含有してなり、該ポリアルキレングリコール系単量体単位を与えるポリアルキレングリコール系単量体として、分子量分布のメインピークの高分子量側にピークを有しないか、又は、ピークを有する場合には、前記高分子量側のピークの面積が特定範囲となるものを用いてなるセメント分散剤が提案され(例えば、特許文献6参照。)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位と、不飽和モノカルボン酸系単量体由来の構成単位とを必須の構成単位として含み、前記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体が、特定のアルケニル基及びオキシアルキレン基を有する化合物であるセメント混和剤用共重合体を必須とするセメント混和剤が開示されている(例えば、特許文献7参照。)。しかしながら、これらの技術においても、粘性低減性等の性能をより向上することにより、セメント組成物の施工性を高めると共に、硬化物の耐久性や強度をより向上するための工夫の余地があった。

【0007】

【特許文献1】特開平10-236858号公報(第1-2頁)

【特許文献2】特開2000-7402号公報(第1-2頁)

【特許文献3】特開2000-7403号公報(第1-2頁)

【特許文献4】特開2001-48620号公報(第1-2頁)

【特許文献5】特開2000-233957号公報(第1-3頁)

【特許文献6】特開平10-236859号公報(第1-3頁)

【特許文献7】特開2001-220417号公報(第1-2頁)

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、高い分散性とスランプロス

防止性とを發揮するとともに、粘性低減性をも發揮し、しかも高減水率領域においてもこれらの特性を充分に有するセメント混和剤及びこれを用いてなるセメント組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、特定の不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）と、不飽和カルボン酸系単量体

（b）とを共重合させて得られる、分子中に（ポリ）オキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する特定の共重合体（A）と、特定の不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）と、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）との3成分を必須とする配合物が、セメント混和剤として有用であることを見いだした。また、（1）不飽和カルボン酸系単量体（b）を不飽和モノカルボン酸系単量体と特定し、これら3成分の割合を特定するか、又は、

（2）不飽和系単量体（b）を不飽和モノカルボン酸系単量体以外の単量体も含むものとし、これら3成分の割合を上記（1）の形態とは異なる割合に特定すると、これらの3成分の構成と割合とにより、高い分散性とスランブロス防止性とを發揮するとともに、粘性低減性をも發揮し、しかも高減水率領域においてもこれらの特性を充分に有するセメント混和剤となることを見いだした。なお、共重合体（A）を製造する際に、不飽和カルボン酸系単量体（b）として不飽和モノカルボン酸系単量体を用いると、該共重合体（A）を効率よく重合することができることも見いだした。更に、共重合体を形成する不飽和カルボン酸系単量体の構造を特定したり、共重合体の構成単位の一部を、特定の（ポリ）アルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体由来の構成単位としたりすることにより、このような作用効果をより充分に發揮することができることを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

【0010】すなわち本発明は、下記（1）～（3）の形態により構成されるものである。

（1）共重合体（A）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の3成分を必須成分として含み、かつ、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）の含有量が共重合体（A）に対して1～100質量%であり、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の含有量が共重合体（A）に対して1～50質量%であるセメント混和剤であって、上記共重合体（A）は、上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）由来の構成単位（I）と不飽和カルボン酸系単量体（b）由来の構成単位（II）とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位（I）と構成単位（II）とが各々全構成単位中の1質量%以上を占

めるものであり、上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）は、下記一般式（1）；

$$YO(R^1O)_nR^2 \quad (1)$$

（式中、Yは、炭素原子数5～8のアルケニル基を表す。R¹Oは、同一若しくは異なって、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表す。R²は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～500の数を表す。）で表されるものであり、上記不飽和カルボン酸系単量体（b）は、不飽和モノカルボン酸系単量体であるセメント混和剤。

【0011】（2）共重合体（A）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の3成分を必須成分として含み、かつ、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体

（a）の含有量が共重合体（A）に対して1～50質量%であり、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の含有量が共重合体（A）に対して6～50質量%であるセメント混和剤であって、上記共重合体（A）は、上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）由来の構成単位（I）と不飽和カルボン酸系単量体（b）由来の構成単位（II）とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位（I）と構成単位（II）とが各々全構成単位中の1質量%以上を占めるものであり、上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）は、下記一般式（1）；



（式中、Yは、炭素原子数5～8のアルケニル基を表す。R¹Oは、同一若しくは異なって、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表す。R²は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～500の数を表す。）で表されるものであるセメント混和剤。

【0012】（3）上記セメント混和剤、セメント及び水を必須成分として含むセメント組成物。

以下に、本発明を詳述する。

【0013】本発明のセメント混和剤は、共重合体

（A）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）（以下、単量体（a）ともいう）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の3成分を必須成分として含み、（1）不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）の含有量が共重合体（A）に対して1～100質量%であり、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の含有量が共重合体（A）に対して1～50質量%である形態、又は、

（2）不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）の含有量が共重合体（A）に対して1～5

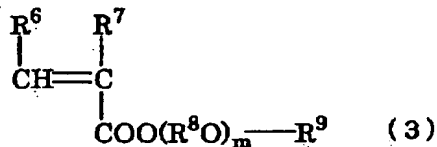
0質量%であり、アルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の含有量が共重合体(A)に対して6~50質量%である形態のいずれかの形態である。本発明において、共重合体(A)、単量体(a)及びアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよく、更に、3種又は4種以上を併用してもよい。上記(1)及び上記

(2)の形態において、共重合体(A)は、上記一般式(1)で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)と不飽和カルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)とを必須の構成単位として有するものであり、これらの構成単位(I)及び(II)は、それぞれ1種であってもよく、2種以上であってもよい。上記(1)の形態のセメント混和剤においては、上記不飽和カルボン酸系単量体(b)は、不飽和モノカルボン酸系単量体を用いることになる。本発明のセメント混和剤は、上記(1)又は上記(2)のいずれの形態においても、上記3成分の相乗効果により、高い分散性とスランブロス防止性とを発揮するとともに、粘性低減性をも発揮し、しかも高減水率領域においてもこれらの特性を十分に有する、ワーカビリティの優れたセメント混和剤となる。

【0014】上記共重合体(A)の好ましい形態としては、更に、下記一般式(3)；

【0015】

【化4】



【0016】(式中、R⁶及びR⁷は、同一若しくは異なつて、水素原子又はメチル基を表す。R⁸Oは、同一若しくは異なつて、炭素原子数2~18のオキシアルキレン基を表す。mは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり1~500の数を表す。R⁹は、水素原子又は炭素数1~30の炭化水素基を表す。)で表される(ポリ)アルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(c)(以下、単量体(c)ともいう)由来の構成単位(III)を有することである。尚、共重合体(A)は、後述の単量体(d)由来の構成単位(IV)を有していてもよい。共重合体(A)において、これらの構成単位はそれぞれ1種であってもよく、2種以上であってもよい。

【0017】上記共重合体(A)においては、構成単位(I)と構成単位(II)とが各々全構成単位中の1質量%以上を占めることになる。更に、共重合体(A)においては、構成単位(I)の占める割合が全構成単位中の50モル%以下であることが好ましい。上記構成単位

(I)の割合が1質量%未満では、共重合体(A)中に存在する不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来のオキシアルキレン基の割合が少なすぎ、また、上記構成単位(II)の割合が1質量%未満では、共重合体(A)中に存在する不飽和カルボン酸系単量体(b)由来のカルボキシル基の割合が少なすぎ、いずれの場合も十分な分散性を発揮し得ないこととなる。一方、構成単位(I)の占める割合は、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)の重合性が低いことから、分散性の高い共重合体(A)を高収率で得るために、全構成単位中の50モル%以下であることが好ましい。尚、構成単位(I)の占める割合としては、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、20質量%以上が更に好ましく、40質量%以上が最も好ましい。また、共重合体(A)における構成単位(I)と構成単位(II)との合計の比率(質量%)としては、共重合体(A)全体の50~100質量%が好ましく、70~100質量%がより好ましい。

【0018】上記共重合体(A)における、上記一般式(3)で表される(ポリ)アルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(c)由来の構成単位(III)の含有量としては、全構成単位中の1質量%以上であることが好ましい。このように、上記共重合体(A)が、更に、上記一般式(3)で表される(ポリ)アルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(c)由来の構成単位(III)を有し、かつ、構成単位(III)が全構成単位中の1質量%以上を占めるものであるセメント混和剤は、本発明の好ましい形態の1つである。共重合体(A)における構成単位(III)の割合としては、共重合体(A)100質量%に対して50質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、5質量%以上であり、また、30質量%以下である。

【0019】上記共重合体(A)においては、共重合体(A)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該共重合体(A)1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)が0.2~5.0であることが好ましく、共重合体(A)におけるカルボキシル基のミリ当量数がこのようになるように、共重合体(A)を構成する各構成単位の比率を設定することが好ましい。カルボキシル基のミリ当量数が5.0meq/gを超えると、スランブ保持性が低下傾向となるおそれがあり、他方、0.2meq/g未満であると初期の分散性が低下傾向となるおそれがある。カルボキシル基のミリ当量数(meq/g)としては、0.3以上がより好ましく、0.4以上が更に好ましい。また、4.5以下がより好ましく、4.0以下が更に好ましく、3.5以下が特に好ましく、3.0以下が最も好ましい。このようなカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)としては、0.3~

4. 5がより好ましく、0. 3~4. 0が更に好ましく、0. 4~3. 5が特に好ましく、0. 4~3. 0が最も好ましい。尚、構成単位(II)の比率の上限は、共重合体(A)中のカルボキシル基を未中和型に換算したときのカルボキシル基のミリ当量数が上記範囲となるように設定すればよい。

【0020】上記共重合体(A)においては、不飽和カルボン酸系単量体(b)由来のカルボキシル基を有する構成単位(II)以外に、その他のカルボキシル基を有する構成単位を有していてもよいことから、共重合体(A)の上記カルボキシル基のミリ当量数は、構成単位(II)に由来するカルボキシル基に起因するとは限られない。

【0021】上記「共重合体(A)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該共重合体(A)1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)」とは、共重合体(A)が塩を形成する場合を考慮したものであり、酸の場合と塩を形成した場合の計算方法を以下に挙げる。尚、以下の計算では、構成単位(II)由来のカルボキシル基のみを例示しているが、カルボキシル基を有するその他の構成単位を含む場合には、これもカルボキシル基のミリ当量数に含めなければならない。

【0022】(計算例1): 単量体(b)としてアクリル酸を用い、共重合組成比が単量体(a)/単量体(b)=90/10(質量%)の場合、アクリル酸の分子量は72であるので、単量体(b)に由来するカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)=(0. 1/72)×1000=1. 39となる。

【0023】(計算例2): 単量体(b)としてマレイン酸を用い、共重合組成比が単量体(a)/単量体(b)=90/10(質量%)の場合、マレイン酸の分子量は116であり、かつ、マレイン酸は1分子中に2個のカルボキシル基を有する2価の酸であるので、単量体(b)に由来するカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)=0. 1/(0. 9+0. 1)/(116/2)×1000=1. 72となる。

【0024】(計算例3): 単量体(b)としてマレイン酸ジナトリウムを用い、共重合組成比が単量体(a)/単量体(b)=90/10(質量%)の場合、マレイン酸ジナトリウムの分子量は160、マレイン酸の分子量は116であり、かつ、マレイン酸は1分子中に2個のカルボキシル基を有する2価の酸であるので、単量体(b)に由来するカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)=(0. 1×116/160)/(0. 9+0. 1×116/160)/(116/2)×1000=1. 29となる。尚、重合時にはマレイン酸を用い、重合後にマレイン酸に由来するカルボキシル基を水酸化

ナトリウムで完全に中和した場合も、この計算例と同様となる。

【0025】上記カルボキシル基のミリ当量数(meq/g)は、上記のような単量体に基づいた計算法で算出する以外に、共重合体(A)のカルボキシル基の対イオンの種類を考慮した上で、該共重合体(A)の酸価を測定することによって算出することもできる。

【0026】本発明における共重合体(A)は、例えば、構成単位(I)を与える不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)と、構成単位(II)を与える不飽和カルボン酸系単量体(b)とを必須成分として含む単量体成分を共重合して製造することができるが、これに限定されない。また、本発明における共重合体(A)は、単量体(a)の代わりに、アルキレンオキシドを付加する前の単量体、すなわち3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-2-ブテン-1-オール等の不飽和アルコールを用い、これを重合開始剤の存在下で単量体(b)と共重合させた後、アルキレンオキシドを平均1~500モル付加する方法によっても得ることができる。尚、単量体成分を共重合する際には、必要に応じ、上記単量体と共重合可能なその他の単量体を更に共重合させてもよい。

【0027】本発明における不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)は、上記一般式

(1)で表されるものである。上記一般式(1)において、オキシアルキレン基R¹Oの炭素原子数としては、2~18が適当であるが、2~8が好ましく、2~4がより好ましい。また、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の中から選ばれる任意の2種類以上のアルキレンオキシド付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの形態であってもよい。尚、親水性と疎水性とのバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として有することが好ましく、50モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、90モル%以上がオキシエチレン基であることが更に好ましい。

【0028】上記一般式(1)におけるオキシアルキレン基の平均付加モル数nは、1~500であることが適当である。平均付加モル数が小さいほど、得られる重合体の親水性が低下して分散性能が低下する傾向があり、一方、500を超えると、共重合反応性が低下する傾向となる。好ましくは2以上であり、より好ましくは5以上であり、更に好ましくは10以上であり、特に好ましくは15以上であり、最も好ましくは20以上であり、また、300以下である。また、好適範囲としては、2~500、5~500、10~500、15~500、20~300等が挙げられる。尚、平均付加モル数とは、単量体1モル中において付加している当該有機基の

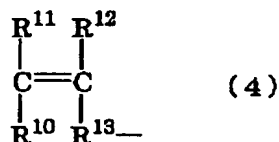
モル数の平均値を意味する。

【0029】上記一般式(1)における R^1 は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基であればよく、炭素原子数1～30の炭化水素基としては、炭素原子数1～30のアルキル基(脂肪族アルキル基又は脂環族アルキル基)、炭素原子数6～30のフェニル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキル基、(アルキル)フェニル基で置換されたフェニル基、ナフチル基等のベンゼン環を有する芳香族基が好適である。 R^1 においては、炭化水素基の炭素原子数が増大するに従って疎水性が大きくなり、分散性が低下するため、 R^1 が炭化水素基の場合の炭素原子数としては、1～22が好ましく、1～18がより好ましく、1～12が更に好ましく、1～4が特に好ましい。また、 R^1 が水素原子の場合が最も好ましい。

【0030】上記一般式(1)におけるYで表されるアルケニル基の炭素原子数としては、5～8が適当であるが、不飽和カルボン酸系単量体との共重合性の観点から、炭素原子数5のアルケニル基が好ましい。また、上記一般式(1)におけるYは、下記一般式(4)；

【0031】

【化5】



【0032】(式中、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。但し、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、全てメチル基となることはない。 R^{13} は、前記一般式(1)における $-O(R^1O)_nR^2$ との結合点であって、 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_x-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ を表す。 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} 中の合計炭素原子数は、3である。)で表される基であることが好ましい。このようなアルケニル基としては、3-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、1,1-ジメチル-2-プロペニル基が好適であるが、これらの中でも、3-メチル-3-ブテニル基が好ましい。

【0033】上記一般式(1)で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)は、例えば、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-2-ブテン-1-オール等の不飽和アルコールにアルキレンオキシドを1～500モル付加して製造することができる。このような単量体(a)として、具体的には、(ポリ)エチレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル、(ポリ)エチレン

(ポリ)ブチレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテルが好適である。本発明では、構成単位(1)を与える単量体(a)として、このような単量体を1種又は2種以上用いることができる。

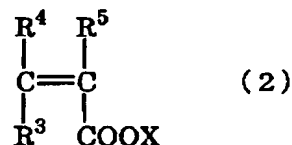
【0034】尚、上記一般式(1)で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)として、オキシアルキレン基の平均付加モル数nの異なる2種類以上の単量体を組み合わせて用いることができる。好適な組み合わせとしては、nの差が5以上(好ましくはnの差が10以上、より好ましくはnの差が20以上)の2種類の単量体(a)の組み合わせ、又は、各々の平均付加モル数nの差が5以上(好ましくはnの差が10以上、より好ましくはnの差が20以上)の3種類以上の単量体(a)の組み合わせが好適である。更に、組み合わせるnの範囲としては、平均付加モル数nが1～10の単量体(a)と、11～500の単量体(a)との組み合わせ(但しnの差は10以上、好ましくは20以上)、平均付加モル数nが1～40の単量体(a)と、40～500の単量体(a)との組み合わせ(但しnの差は10以上、好ましくは20以上)が好適である。尚、平均付加モル数nの異なる2種類の単量体を組み合わせて用いる場合は、平均付加モル数nがより大きな単量体(a)の方が、平均付加モル数nがより小さな単量体(a)に比べて多い割合(質量比)で用いることが好ましい。

【0035】本発明において、共重合体(A)を形成することになる不飽和カルボン酸系単量体(b)は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい上記不飽和カルボン酸系単量体(b)としては、下記一般式

(2)；

【0036】

【化6】



【0037】(式中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、同一若しくは異なって、水素原子、メチル基又は $-(CH_2)_pC(O)OX$ 基を表す。尚、不飽和カルボン酸系単量体(b)が不飽和モノカルボン酸系単量体である場合には、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。Xは、同一若しくは異なって、水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基又は有機アミン基を表す。pは、0～2の整数を表す。 $COOX$ 基が2個存在する場合には、2個の $-COOX$ 基により $-COOCOC-$ 基が形成されていてもよい。)で表されるものであることが好ましい。尚、上記一般式(2)において、2個の $-COOX$ 基により $-COOCOC-$ 基が形成される場合には、不飽和カルボン酸系単量

体 (b) は無水物となる。

【0038】上記 (1) の形態のセメント混和剤において、上記不飽和カルボン酸系単量体 (b) は、不飽和モノカルボン酸系単量体である。不飽和モノカルボン酸系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びこれらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩が好適である。これらの中でも、(メタ) アクリル酸及び／又はその塩を必須とするのが好ましく、アクリル酸及び／又はその塩を必須とするのがより好ましい。

【0039】上記 (2) の形態のセメント混和剤における不飽和カルボン酸系単量体 (b) としては、上述した不飽和モノカルボン酸系単量体や、不飽和ジカルボン酸系単量体やその塩、無水物を用いることができる。不飽和ジカルボン酸系単量体としては、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、又はこれらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が挙げられ、更にこれらの無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。これらの中でも不飽和カルボン酸系単量体 (b) としては、(メタ) アクリル酸及びこれらの塩、マレイン酸及びその塩、並びに、無水マレイン酸からなる群より選ばれる 1 種以上の単量体を必須とするのが好ましく、アクリル酸及びその塩、マレイン酸及びその塩、並びに、無水マレイン酸からなる群より選ばれる 1 種以上の単量体を必須とするのがより好ましい。

【0040】上記共重合体 (A) の製造において、構成単位 (I I I) を与える (ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体 (c) を用いる場合、上記一般式 (3) において、オキシアルキレン基 R^9 の炭素原子数としては、2~18 が適当であるが、2~8 が好ましく、2~4 がより好ましい。また、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の中から選ばれる任意の 2 種類以上のアルキレンオキシド付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。また、上記一般式 (3) において、オキシアルキレン基の平均付加モル数 m は、1~500 であることが適当であるが、2 以上であることが好ましく、また、300 以下であることが好ましい。より好ましくは、200 以下であり、更に好ましくは、100 以下であり、特に好ましくは、50 以下である。また、好適範囲としては、2~500、2~300、2~100、2~50 等が挙げられる。平均付加モル数が多いほど、構成単位 (I) を与える不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) との共重合反応性が低下する傾向となる。更に、上記一般式 (3) において、 R^9 は水素原子又は炭素原子数 1~30 の炭化水素基であればよく、炭素原子数 1~30 の炭化水素基としては、上述した R^1 におけるのと同様のものが好適であるが、炭化水素基の炭素原子数が増大するに従って疎水性が大

きくなり、分散性が低下するため、 R^9 が炭化水素基の場合の炭素原子数としては、1~22 が好ましく、1~18 がより好ましく、1~12 が更に好ましく、1~5 が特に好ましい。

【0041】上記 (ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体 (c) としては、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート類 (上記一般式 (3) において m が 1 で R^9 が水素原子の場合に相当) ; ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート等の各種ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレート類 (上記一般式 (3) において m が 2 以上で R^9 が水素原子の場合に相当) ; メトキシ (ポリ) エチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシ (ポリ) エチレン (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート等の各種アルコキシ (ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリレート類 (上記一般式 (3) において、 R^9 が炭素原子数 1~30 の炭化水素基の場合に相当) が挙げられる。

【0042】特に、共重合体 (A) において、(ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体 (c) を用いる場合、(ポリ) アルキレングリコールモノアクリル酸エステル系単量体由来する構成単位を必須の構成単位として含むことが好ましい。このような構成単位を与える単量体としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート等のヒドロキシアルキルアクリレート類 (上記一般式 (3) において m が 1 で R^9 、 R^7 及び R^8 が水素原子の場合に相当) ; ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリブチレングリコールモノアクリレート等の各種ポリアルキレングリコールモノアクリレート類 (上記一般式 (3) において m が 2 以上で R^9 、 R^7 及び R^8 が水素原子の場合に相当) ; メトキシ (ポリ) エチレングリコールモノアクリレート、メトキシ (ポリ) エチレン (ポリ) プロピレングリコールモノアクリレート等の各種アルコキシ (ポリ) アルキレングリコールモノアクリレート類 (上記一般式 (3) において R^9 及び R^7 が水素原子で R^8 が炭素原子数 1~30 の炭化水素基の場合に相当) が好適である。

【0043】上記共重合体 (A) においては、必須の構成単位を与える単量体成分以外に、その他の共重合可能な単量体 (d) を用いることができる。このような単量体 (d) により構成単位 (I V) が形成されることになる。構成単位 (I V) を与える単量体 (d) としては、単量体 (a)、単量体 (b)、単量体 (c) と共重合可

能な単量体であり、下記のもの挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0044】マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数1～30のアルコールとのハーフエステル、ジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数1～30のアミンとのハーフアミド、ジアミド類；上記アルコールやアミンに炭素原子数2～18のアルキレンオキシドを1～500モル付加させたアルキル（ポリ）アルキレングリコールと上記不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル、ジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数2～18のグリコール又はこれらのグリコールの付加モル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルクロトネート、エチルクロトネート、プロピルクロトネート等の不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1～30のアルコールとのエステル類；マレアミド酸と炭素原子数2～18のグリコール又はこれらのグリコールの付加モル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフアミド類；トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコール（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート類。

【0045】トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の（ポリ）アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、（メタ）アリルスルホネート、2-（メタ）アクリロキシエチルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシプロピルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4-（メタ）アクリロキシブチルスルホネート、（メタ）アクリルアミドメチルスルホン酸、（メタ）アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びに、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；メチル（メタ）アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1～30のアミンとのアミド類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレン等のビニル芳香族類；1、

4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 5-ペンタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールモノ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールモノ（メタ）アクリレート類；ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン等のジエン類；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアルキルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド類。

【0046】（メタ）アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等の不飽和シアン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類；（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸メチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類；（メタ）アリルアルコール、グリシジル（メタ）アリルエーテル等のアリル類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、等のビニルエーテル或いはアリルエーテル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサン-ビス-（プロピルアミノマレインアミド酸）、ポリジメチルシロキサン-ビス-（ジプロピレンアミノマレインアミド酸）、ポリジメチルシロキサン-（1-プロピル-3-アクリレート）、ポリジメチルシロキサン-（1-プロピル-3-メタクリレート）、ポリジメチルシロキサン-ビス-（1-プロピル-3-アクリレート）、ポリジメチルシロキサン-ビス-（1-プロピル-3-メタクリレート）等のシロキサン誘導体。

【0047】上記共重合体（A）における単量体（d）由来の構成単位（IV）の割合は、本発明の効果を損なわない範囲内であればよいが、共重合体（A）全体の0～50質量%が好ましく、0～30質量%以下がより好ましい。

【0048】本発明における共重合体（A）を得るには、重合開始剤を用いて上記単量体を含んでなる単量体成分を共重合させればよい。尚、本発明においては、共重合体（A）を構成する単量体単位が上述したようになるように、単量体成分に含まれる単量体の種類や使用量を適宜設定することになる。

【0049】上記共重合は、溶液重合や塊状重合等の公知の方法で行うことができる。溶液重合は回分式でも連続式でも行うことができ、その際に使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソ

プロピルアルコール等のアルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン等の芳香族又は脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物が好適である。これらの中でも、これらの原料単量体及び得られる重合体の溶解性から、水及び炭素数 1～4 の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を用いることが好ましく、その中でも水を溶媒に用いるのが、脱溶剤工程を省略できる点で更に好ましい。

【0050】上記水溶液重合を行う場合は、ラジカル重合開始剤として、水溶性の重合開始剤、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス-2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2-カルバモイルアゾイソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物等の水溶性アゾ系開始剤等が使用され、この際、
20 亜硫酸水素ナトリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩、メタ二亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム、モール塩等の Fe (II) 塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物、ヒドロキシルアミン塩酸塩、チオ尿素、L-アスコルビン酸 (塩)、エリソルビン酸 (塩) 等の促進剤を併用することもできる。中でも、過酸化水素と L-アスコルビン酸 (塩) 等の促進剤との組み合わせが好ましい。これらのラジカル重合開始剤や促進剤はそれぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0051】また、低級アルコール、芳香族若しくは脂肪族炭化水素、エステル化合物又はケトン化合物を溶媒とする溶液重合を行う場合、又は、塊状重合を行う場合には、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド等のパーオキシド；*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等がラジカル重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。更に、水-低級アルコール混合溶媒を用いる場合には、上記の種々のラジカル重合開始剤又はラジカル重合開始剤と促進剤の組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。

【0052】上記共重合の際の全単量体成分の使用量は、他の原料を含む全原料に対して 30 質量%以上であることが好ましい。全単量体成分の使用量がこの範囲より低すぎると、重合率の低下や生産性低下をもたらす好ましくない。より好ましくは 40～99 質量%であり、更に好ましくは 50～99 質量%であり、特に好ましくは 55～95 質量%であり、最も好ましくは 60～90 質量%である。

【0053】各単量体の反応容器への投入方法として

は、全量を反応容器に初期に一括投入する方法、全量を反応容器に分割若しくは連続投入する方法、一部を反応容器に初期に投入し、残りを反応容器に分割若しくは連続投入する方法のいずれでもよい。好適な投入方法として、具体的には、単量体 (a) と単量体 (b) の全部とを反応容器に連続投入する方法、単量体 (a) の一部を反応容器に初期に投入し、単量体 (a) の残り と単量体 (b) の全部とを反応容器に連続投入する方法、又は、単量体 (a) の一部と単量体 (b) の一部とを反応容器に初期に投入し、単量体 (a) の残り と単量体 (b) の残り とをそれぞれ反応容器に交互に数回に分けて分割投入する方法が挙げられる。更に、反応途中で各単量体の反応容器への投入速度を連続的又は段階的に変えることにより各単量体の単位時間当りの投入質量比を連続的又は段階的に変化させて、共重合体 (A) 中の構成単位 (I) と構成単位 (II) との比率が異なる共重合体の混合物を重合反応中に合成するようにしてもよい。尚、ラジカル重合開始剤は反応容器に初めから仕込んでよく、反応容器へ滴下してもよく、また目的に応じてこれらを組み合わせてもよい。

【0054】また、得られる共重合体 (A) の分子量調節のために、連鎖移動剤を併用することもできる。連鎖移動剤としては、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤；イソプロピルアルコール等の 2 級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸及びその塩 (次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等)、亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸及びその塩 (亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜二チオン酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等) の低級酸化物及びその塩；等の公知の親水性連鎖移動剤を用いることができる。更に、疎水性連鎖移動剤を用いると、セメント組成物の粘性改善に有効である。疎水性連鎖移動剤としては、ブタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオール、オクタデカンチオール、シクロヘキシルメルカプタン、チオフエノール、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル等の炭素原子数 3 以上の炭化水素基を有するチオール系連鎖移動剤を用いることが好ましい。2 種類以上の連鎖移動剤の併用も可能であり、親水性連鎖移動剤と疎水性連鎖移動剤とを組み合わせ用いてもよい。更に、共重合体 (A) の分子量調整のためには、単量体 (d) として、(メタ) アリルスルホン酸 (塩) 類等の連鎖移動性の高い単量体を用いることも有効である。

【0055】上記共重合において、所定の分子量の共重合体 (A) を再現性よく得るには、共重合反応を安定に進行させることが必要であることから、溶液重合する場合には、使用する溶媒の 25℃における溶存酸素濃度を

5 ppm以下とすることが好ましい。好ましくは0.01~4 ppm、更に好ましくは0.01~2 ppm、最も好ましくは0.01~1 ppmである。尚、溶媒に単量体を添加後、窒素置換等を行う場合には、単量体も含んだ系の溶存酸素濃度を上記範囲内とすることが好ましい。

【0056】上記溶媒の溶存酸素濃度の調整は、重合反応槽で行ってもよく、予め溶存酸素量を調整したものをを用いてもよく、溶媒中の酸素を追い出す方法としては、例えば、下記の(1)~(5)の方法が挙げられる。

(1) 溶媒を入れた密閉容器内に窒素等の不活性ガスを加圧充填後、密閉容器内の圧力を下げることで溶媒中の酸素の分圧を低くする。窒素気流下で、密閉容器内の圧力を下げてもよい。

(2) 溶媒を入れた容器内の気相部分を窒素等の不活性ガスで置換したまま液相部分を長時間激しく攪拌する。

(3) 容器内に入れた溶媒に窒素等の不活性ガスを長時間バブリングする。

(4) 溶媒を一旦沸騰させた後、窒素等の不活性ガス雰囲気下で冷却する。

(5) 配管の途中に静止型混合機(スタティックミキサー)を設置し、溶媒を重合反応槽に移送する配管内で窒素等の不活性ガスを混合する。

【0057】上記共重合により得られた共重合体(A)は、そのままでも本発明のセメント混和剤の必須成分として用いられるが、取り扱い性の観点から、pHを5以上に調整しておくことが好ましい。しかしながら、重合をpH5以上で行った場合、重合率の低下が起これると同時に、共重合性が悪くなり、セメントに対する分散性能が低下するため、pH5未満で共重合反応を行い、共重合後にpHを5以上に調整することが好ましい。pHの調整は、一価金属及び二価金属の水酸化物及び炭酸塩等の無機塩;アンモニア;有機アミン等のアルカリ性物質の1種又は2種以上を用いて行うことができる。また、反応終了後、必要ならば濃度調整を行うこともできる。

【0058】上記共重合体(A)の重量平均分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」ともいう)によるポリエチレングリコール換算で1000~500000であることが好ましい。このような重量平均分子量の範囲を選ぶことで、より高い分散性能を発揮するセメント混和剤が得られる。より好ましくは、5000以上であり、また、30000以下である。更に好ましくは、10000以上であり、また、150000以下である。分子量の好適範囲としては、より好ましくは、5000~300000であり、更に好ましくは、10000~150000である。

【0059】また、本発明のセメント混和剤においては、2種類以上の共重合体(A)を組み合わせて用いることができ、3種類以上、4種類以上の共重合体(A)

の組み合わせも好適である。2種類以上の共重合体

(A)の組み合わせとしては、例えば、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)と不飽和カルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)との割合(質量比又はモル比)の異なる2種類以上の共重合体(A)の組み合わせ、各共重合体において上記一般式(1)で示される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)のオキシアルキレン基の平均付加モル数nの異なる2種類以上の共重合体(A)の組み合わせ等が可能である。

【0060】本発明において、上記(1)の形態のセメント混和剤は、上記一般式(1)で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)を共重合体(A)に対して1~100質量%含有することになる。また、上記(2)の形態のセメント混和剤は、上記一般式(1)で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)を共重合体(A)に対して1~50質量%含有することになる。本発明においては、上記単量体(a)の含有量が上記範囲未満の場合には、スランプロス防止性と粘性低減性が充分となら

ず、他方、上記範囲を超える場合には、セメントに対する分散性が低下することになる。共重合体(A)に対する単量体(a)の量としては、上記(1)の形態のセメント混和剤においては、好ましくは、2質量%以上であり、より好ましくは、3質量%以上であり、更に好ましくは、5質量%以上である。また、好ましくは、90質量%以下であり、より好ましくは、80質量%以下であり、更に好ましくは60質量%以下であり、最も好ましくは50質量%以下である。また、好適範囲としては、好ましくは、2~100質量%、より好ましくは、3~90質量%、更に好ましくは、5~80質量%であり、特に好ましくは5~60質量%であり、最も好ましくは5~50質量%である。また、上記(2)の形態のセメント混和剤においては、好ましくは、2質量%以上であり、より好ましくは、3質量%以上であり、更に好ましくは、5質量%以上である。また、好ましくは、45質量%以下であり、より好ましくは、40質量%以下である。また、好適範囲としては、好ましくは、2~50質量%であり、より好ましくは、3~45質量%であり、更に好ましくは、5~40質量%である。尚、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)としては、共重合体(A)の重合に用いた不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)、即ち、共重合体(A)の構成単位(I)を導いた不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)と同一であってもよいし、異なってもよい。更に、2種類以上の不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)を用いてもよい。

【0061】上記(1)の形態のセメント混和剤は、アルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレング

リコール (B) を上記共重合体 (A) に対して 1~50 質量%含有することになる。また、上記 (2) の形態のセメント混和剤は、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) を上記共重合体 (A) に対して 6~50 質量%含有することになる。本発明においては、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の含有量が上記範囲未満の場合には、スランブロス防止性と粘性低減性が充分とはならず、他方、上記範囲を超える場合には、セメントに対する分散性が低下することになる。共重合体に対するアルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の量としては、上記 (1) の形態のセメント混和剤においては、好ましくは、2 質量%以上であり、より好ましくは、3 質量%以上である。また、好ましくは、40 質量%以下であり、より好ましくは、30 質量%以下である。また、好適範囲としては、好ましくは、2~50 質量%、より好ましくは、2~40 質量%、更に好ましくは、3~30 質量%である。また、上記 (2) の形態のセメント混和剤においては、好ましくは、40 質量%以下であり、より好ましくは、30 質量%以下である。また、好適範囲としては、好ましくは、6~40 質量%、より好ましくは、6~30 質量%である。

【0062】上記アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) のオキシアルキレン基の炭素原子数としては、2~18 が適当であるが、2~8 が好ましく、2~4 がより好ましい。また、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) は水溶性であることが好ましく、親水性の高い炭素原子数が 2 のオキシアルキレン基、即ちオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましく、50 モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、90 モル%以上がオキシエチレン基であることが更に好ましい。また、オキシアルキレン基の繰り返し単位は同一であっても又は異なってもよく、オキシアルキレン基が 2 種以上の混合物の形態である場合には、ブロック状付加、ランダム状付加、交互状付加等のいずれの付加形態でもよい。また、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の末端基は水素原子、炭素原子数 1~30 のアルキル基又は (アルキル) フェニル基が適当であるが、水素原子が好ましい。

【0063】上記アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の重量平均分子量としては、GPC によるポリエチレングリコール換算で 100 以上であることが好ましい。より好ましくは、500 以上であり、更に好ましくは、1000 以上である。また、200000 以下が好ましい。より好ましくは、100000 以下であり、更に好ましくは、50000 以下である。また、好適範囲としては、好ましく

は、100~200000 であり、より好ましくは、500~100000 であり、更に好ましくは、1000~50000 である。

【0064】上記両末端基が水素原子であるアルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) として具体的には、(ポリ) エチレングリコール、(ポリ) プロピレングリコール、(ポリ) エチレン (ポリ) プロピレングリコール、(ポリ) エチレン (ポリ) ブチレングリコール等が挙げられるが、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) は水溶性であることが好ましいことから、親水性の高いオキシエチレン基を必須成分として含む (ポリ) アルキレングリコールが好ましく、90 モル%以上のオキシエチレン基を必須成分として含む (ポリ) アルキレングリコールがより好ましい。中でも (ポリ) エチレングリコール又は (ポリ) エチレン (ポリ) プロピレングリコールが好ましく、(ポリ) エチレングリコールが最も好ましい。アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) は、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0065】本発明のセメント混和剤の必須成分である上記アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) は、上記共重合体 (A) の製造後に配合してもよいが、共重合体 (A) を製造する際に、上記不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) と上記不飽和カルボン酸系単量体 (b) とを必須成分として含む単量体成分以外に、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) をも含む組成物を原料として共重合反応を行うことによって、共重合体 (A) とアルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) とを含有するセメント混和剤を得ることができる。

【0066】本発明で用いられる不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) は、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-2-ブテン-1-オール等の不飽和アルコール類に、アルキレンオキシドを 1~500 モル付加することによって得ることができるが、この付加反応の際に、反応系に該不飽和アルコール類以外の飽和脂肪族アルコール類 (メタノール、エタノール等) や水等の活性水素を有する化合物が存在していると、主生成物である該単量体 (a) 以外に、該活性水素を有する化合物を出発物質とする (ポリ) アルキレングリコールを副生成物として含む組成物が得られる。本発明では、該単量体 (a) の製造の際に副生する (ポリ) アルキレングリコールを除去せずに、主生成物である該単量体 (a) 以外に (ポリ) アルキレングリコールを副生成物として含む組成物を原料として共重合体 (A) を調製するための共重合反応を行うことができ、この製造方法により、容易に上記共重合体 (A) とアルケニル基を有

しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)とを含有するセメント混和剤を得ることができる。このような製造方法により製造されるセメント混和剤は、本発明の好ましい形態の1つである。

【0067】尚、単量体(a)の製造の際に副生する(ポリ)アルキレングリコールが、両末端基が水素原子の(ポリ)アルキレングリコール、即ち、(ポリ)エチレングリコールや(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコール等の場合には、活性水素を2個有する水を出発物質としていることから、該(ポリ)アルキレングリコールの分子量は、活性水素を1個有する不飽和アルコール類を出発物質とする単量体(a)の分子量を上回り、通常、同程度から2倍程度の平均分子量となる。また、共重合体(A)の製造後に、更にアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)を配合してもよく、配合するアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)は、副生成物として含まれていたアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)と同一であっても異なってもよい。

【0068】更に、共重合体(A)を製造する際に、上記不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)、上記不飽和カルボン酸系単量体(b)及びアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)以外に、オキシアルキレン系消泡剤を配合した組成物を原料として共重合反応を行うことによって、共重合体(A)、アルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)及びオキシアルキレン系消泡剤を含有するセメント混和剤を得ることができる。疎水性が高いオキシアルキレン系消泡剤は、共

重合体(A)と配合した場合に分離し易く貯蔵安定性が悪いという欠点があるが、上記の如く予めオキシアルキレン系消泡剤を配合した組成物を原料として共重合反応を行うことにより、貯蔵安定性の良好なセメント混和剤を得ることができる。

【0069】上記オキシアルキレン系消泡剤としては、(ポリ)オキシエチレン(ポリ)オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-エチルヘキシルエーテル、炭素原子数12~14の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の(ポリ)オキシアルキレン(アルキル)アリールエーテル類；2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオ

キシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等の(ポリ)オキシアルキレンアルキル(アリール)エーテル硫酸エステル塩類；(ポリ)オキシエチレンステアリルリン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンラウリルアミン等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等が挙げられる。これらオキシアルキレン系消泡剤は2種以上を併用してもよい。

【0070】上記オキシアルキレン系消泡剤を配合した組成物において、オキシアルキレン系消泡剤の配合比率は、共重合反応を行う単量体成分の合計量に対して0.01~10質量%の範囲が好ましく、0.05~5質量%の範囲がより好ましい。

【0071】尚、共重合反応を行う際に用いる不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)とアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)とを含む組成物において、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)100質量%に対するアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の割合としては、50質量%以下とすることが好ましい。アルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の割合が50質量%を超える場合には、重合反応時の単量体濃度が低下して共重合体(A)の分子量が低下するおそれがある。より好ましくは、40質量%以下であり、更に好ましくは、30質量%以下であり、特に好ましくは、20質量%以下である。また、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)100質量%に対するアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の割合としては、上記(1)の形態のセメント混和剤を製造する場合であれば、0.5質量%以上、また、上記(2)の形態のセメント混和剤を製造する場合であれば、3質量%以上とすることが好ましい。上記範囲未満とするためには、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)の製造の際に副生するアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の生成割合を小さくする必要がある。そのためには、不飽和アルコール類等のアルキレンオキシドの付加反応の際に用いる各種原料中又は反応装置の壁面や気相部に存在する水等の活性水素を有する不純物を反応系から除去するため

の脱水処理工程等に長時間を要したり、アルキレンオキシドの付加反応終了後にアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)を除去するための精製工程が必要となり、単量体(a)の生産性が低下したりするため好ましくない。不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)100質量%に対するアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の割合としては、上記(1)の形態においては、より好ましくは、1質量%以上であり、更に好ましくは、2質量%以上であり、特に好ましくは、2.5質量%以上である。また、好適範囲としては、好ましくは、0.5~50質量%であり、より好ましくは、1~40質量%であり、更に好ましくは、2~30質量%であり、特に好ましくは、2.5~20質量%である。上記(2)の形態においては、より好ましくは、3.5質量%以上であり、更に好ましくは、4質量%以上であり、特に好ましくは、4.5質量%以上である。また、好適範囲としては、好ましくは、3~50質量%であり、より好ましくは、3.5~40質量%であり、更に好ましくは、4~30質量%であり、特に好ましくは、4.5~20質量%である。

【0072】上記不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)は、共重合体(A)の製造後に配合してもよいが、共重合体(A)を製造する際に、原料として用いた不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)が、共重合体(A)に対して上記(1)の形態の場合には、1~100質量%残留している時点で重合反応を停止することによって、上記(2)の形態の場合には、1~50質量%残留している時点で重合反応を停止することによって、共重合体(A)以外に、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)を共重合体(A)に対して1~100質量%又は1~50質量%含有するセメント混和剤組成物を得ることができることから好ましい。

【0073】本発明のセメント混和剤の製造において、上記残留する不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)の比率が上記範囲未満の場合には、スランブロス防止性と粘性低減性が充分とならないおそれがあり、他方、上記範囲を超える場合には、セメントに対する分散性が低下するおそれがある。重合反応を停止する時点としては、(1)の形態では、より好ましくは、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)が、共重合体(A)に対して2質量%以上残留している時点であり、更に好ましくは、3質量%以上、特に好ましくは、4質量%以上、最も好ましくは、5質量%以上残留している時点である。また、より好ましくは、90質量%以下、更に好ましくは、80質量%以下、特に好ましくは、70質量%以下、最も好ましくは、50質量%以下、残留している時点である。また、好適範囲としては、好ましくは、2~100質量%残留

している時点であり、より好ましくは、3~90質量%、更に好ましくは、4~80質量%、特に好ましくは、5~70質量%、最も好ましくは、5~50質量%残留している時点である。(2)の形態では、より好ましくは、重合反応を停止する時点は、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)が、共重合体(A)に対して2質量%以上残留している時点であり、更に好ましくは、3質量%以上、特に好ましくは、4質量%以上、最も好ましくは、5質量%以上残留している時点である。また、より好ましくは、45質量%以下、更に好ましくは、40質量%以下、残留している時点である。また、好適範囲としては、より好ましくは、2~50質量%残留している時点であり、更に好ましくは、3~50質量%、特に好ましくは、4~45質量%、最も好ましくは、5~40質量%残留している時点である。

【0074】尚、共重合体(A)の製造後に、更に不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)を配合してもよく、配合する不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)は、共重合反応の単量体成分として用いた不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)と同一であっても異なってもよい。

【0075】本発明のセメント混和剤を得るための上記共重合体(A)の好ましい製造方法は、上記不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)と上記不飽和カルボン酸系単量体(b)とを必須成分として含む単量体成分以外に、上記アルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)をも含む組成物を原料として共重合反応を行い、かつ、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)が、共重合体(A)に対して(1)の形態においては、1~100質量%、(2)の形態においては、1~50質量%残留している時点で重合反応を停止する方法である。この方法により、共重合体(A)、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)及びアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の3成分を含む本発明のセメント混和剤を容易に得ることができることから好ましい。

【0076】本発明のセメント混和剤は、共重合体(A)、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)及びアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の3成分を必須成分として含むものであるが、水溶液の形態でそのままセメント混和剤の主成分として使用してもよいし、又は、カルシウム、マグネシウム等の二価金属の水酸化物で中和して多価金属塩とした後に乾燥させたり、シリカ系微粉末等の無機粉体に担持して乾燥させたりすることにより粉体化して使用してもよい。

【0077】尚、セメント混和剤をセメント組成物に添

加する場合、予め共重合体 (A)、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及びアルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の 3 成分を混合したセメント混和剤を添加してもよいし、各成分を別々に添加してもよい。

【0078】本発明のセメント混和剤は、各種水硬性材料、すなわちセメントや石膏等のセメント組成物やそれ以外の水硬性材料に用いることができる。このような水硬性材料と水と本発明のセメント混和剤とを含有し、更に必要に応じて細骨材 (砂等) や粗骨材 (碎石等) を含む水硬性組成物としては、セメントペースト、モルタル、コンクリート、プラスターが好適である。

【0079】上記水硬性組成物の中では、水硬性材料としてセメントを使用するセメント組成物が最も一般的であり、そのようなセメント組成物は、本発明のセメント混和剤、セメント及び水を必須成分として含んでなることになる。このようなセメント組成物もまた、本発明の 1 つである。

【0080】上記セメント組成物において使用されるセメントとしては、ポルトランドセメント (普通、早強、超早強、中庸熟、耐硫酸塩及びそれぞれの低アルカリ形)、各種混合セメント (高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント)、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント (1 クリンカー速硬性セメント、2 クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメント)、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメント (低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ビーライト高含有セメント)、超高強度セメント、セメント系固化材、エコセメント (都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の一種以上を原料として製造されたセメント) が好適であり、更に、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏を添加してもよい。また、骨材としては、砂利、碎石、水砕スラグ、再生骨材等以外に、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハイアルミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質等の耐火骨材が使用可能である。

【0081】上記セメント組成物においては、その 1 m³ あたりの単位水量、セメント使用量及び水/セメント比としては、単位水量 100~185 kg/m³、使用セメント量 250~800 kg/m³、水/セメント比 (質量比) = 0.1~0.7 とすることが好ましく、より好ましくは、単位水量 120~175 kg/m³、使用セメント量 270~800 kg/m³、水/セメント比 (質量比) = 0.2~0.65 が推奨され、貧配合~富配合まで幅広く使用可能である。本発明のセメント混和剤は、高減水率領域、即ち、水/セメント比 (質量比) = 0.15~0.5 (好ましくは 0.15~0.5

4) といった水/セメント比の低い領域においても使用可能であり、更に、単位セメント量の多い高強度コンクリート、単位セメント量が 300 kg/m³ 以下の貧配合コンクリートのいずれにも有効である。

【0082】上記セメント組成物における本発明のセメント混和剤の配合割合としては、例えば、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合に、固形分換算でセメント質量の 0.01~10.0 質量% とすることが好ましい。このような添加量により、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上等の各種の好ましい諸効果がもたらされる。上記配合割合が 0.01% 未満では、性能的に充分とはならないおそれがあり、逆に 10.0% を超える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となるおそれがある。配合割合の好適範囲としては、より好ましくは 0.02~5.0 質量% であり、更に好ましくは 0.05~3.0 質量% であり、特に好ましくは 0.1~2.0 質量% である。

【0083】上記セメント組成物は、ポンプ圧送性にも優れ、施工時の作業性を著しく改善し、高い流動性を有していることから、レディーミクストコンクリート、コンクリート 2 次製品 (プレキャストコンクリート) 用のコンクリート、遠心成形用コンクリート、振動締め固め用コンクリート、蒸気養生コンクリート、吹付けコンクリート等に有効であり、更に、中流動コンクリート (スランプ値が 22~25 cm の範囲のコンクリート)、高流動コンクリート (スランプ値が 25 cm 以上で、スランプフロー値が 50~70 cm の範囲のコンクリート)、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材等の高い流動性を要求されるモルタルやコンクリートにも有効である。

【0084】本発明のセメント混和剤は、公知のセメント分散剤と併用することが可能であり、2 種類以上の公知のセメント分散剤の併用も可能である。尚、公知のセメント分散剤を用いる場合、本発明のセメント混和剤と公知のセメント分散剤との配合質量比は、使用する公知のセメント分散剤の種類、配合及び試験条件等の違いにより一義的には決められないが、それぞれ固形分換算の比率として、1~99/99~1 が好ましく、5~95/95~5 がより好ましく、10~90/90~10 が更に好ましい。上記併用する公知のセメント分散剤としては、分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤 (S) や、分子中に (ポリ) オキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体であるポリカルボン酸系分散剤 (PC) 等が好適である。

【0085】上記分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤 (S) を併用することにより、高い分散保持性を有し、かつ、セメントの銘柄やロット No. によらず安定した分散性能を発揮するセメント混和剤となる。スルホン酸系分散剤 (S) は、主にスルホン酸基に

よってもたらされる静電的反発によりセメントに対する分散性を発現する分散剤であって、公知の各種スルホン酸系分散剤を用いることができるが、分子中に芳香族基を有する化合物であることが好ましい。具体的には、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、メチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、アントラセンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等のポリアルキルアリールスルホン酸塩系；メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等のメラミンホルマリン樹脂スルホン酸塩系；アミノアリールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物等の芳香族アミノスルホン酸塩系；リグニンスルホン酸塩、変成リグニンスルホン酸塩等のリグニンスルホン酸塩系；ポリスチレンスルホン酸塩系等の各種スルホン酸系分散剤が挙げられる。水/セメント比が高いコンクリートの場合にはリグニンスルホン酸塩系の分散剤が好適に用いられ、一方、より高い分散性能が要求される水/セメント比が中程度のコンクリートの場合には、ポリアルキルアリールスルホン酸塩系、メラミンホルマリン樹脂スルホン酸塩系、芳香族アミノスルホン酸塩系、ポリスチレンスルホン酸塩系等の分散剤が好適に用いられる。尚、分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤（S）を2種類以上併用してもよい。

【0086】尚、本発明のセメント混和剤と分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤（S）とは、セメント組成物の混練前に予め各々を溶解させた水溶液をセメントに添加してもよく、セメント組成物の混練時に各々の水溶液をセメントに添加してもよく、粉体化した各々の配合物をセメントに添加してもよく、セメント組成物の混練時に各々の粉体化物をセメントに添加してもよく、セメント組成物の混練時にいずれかの水溶液と粉体化物をセメントに添加してもよい。

【0087】本発明のセメント混和剤中の共重合体

（A）と分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤（S）との配合比率、すなわち（共重合体（A）/スルホン酸系分散剤（S））（質量%）は、併用する本発明のセメント混和剤と分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤（S）との性能バランスによって最適な比率は異なるが、1～99/99～1が好ましく、5～95/95～5がより好ましく、10～90/90～10が更に好ましい。

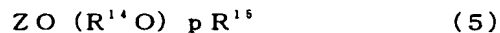
【0088】本発明のセメント混和剤と分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤（S）とを必須成分として含むセメント混和剤と、セメントとの配合割合としては、例えば、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメント質量の0.01～10.0%とすることが好ましい。より好ましくは0.02～5.0%、更に好ましくは0.05～2.0%である。

【0089】本発明においては、分子中に（ポリ）オキ

シアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体であるポリカルボン酸系分散剤（PC）を併用する場合、本発明のセメント混和剤中の共重合体（A）とは異なる重合体を併用することにより、特に高減水率領域においても初期分散性とスランプロス防止性とのバランスが優れたセメント混和剤となる。

【0090】上記ポリカルボン酸系分散剤（PC）において必須の構造である（ポリ）オキシアルキレン基としては、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基又は該オキシアルキレン基の1種又は2種以上の付加物で平均付加モル数が1以上の（ポリ）オキシアルキレン基が挙げられるが、平均付加モル数が2モル以上のポリオキシアルキレン基が好ましく、平均付加モル数が3モル以上のポリオキシアルキレン基がより好ましく、平均付加モル数が4モル以上のポリオキシアルキレン基が更に好ましい。上記オキシアルキレン基の炭素原子数としては、2～18の範囲内が適当であるが、2～8の範囲が好ましく、2～4の範囲がより好ましい。また、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の中から選ばれる任意の2種類以上のアルキレンオキシド付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができるが、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましく、更に50モル%以上はオキシエチレン基であることが好ましい。

【0091】上記ポリカルボン酸系分散剤（PC）の具体例としては、上記一般式（3）で表される（ポリ）アルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体（c）由来の構成単位（II I）と不飽和カルボン酸系単量体（b）由来の構成単位（II）とを必須の構成単位として含む重合体（重合体（PC1））、下記一般式（5）；



（式中、Zは、炭素原子数2～4のアルケニル基を表す。R¹⁴Oは、同一若しくは異なって、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表す。R¹⁵は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。pは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～500の数を表す。）で表される不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（e）由来の構成単位（V）と不飽和カルボン酸系単量体（b）由来の構成単位（II）とを必須の構成単位として含む重合体（重合体（PC2））、特開平7-53645号公報、特開平8-208769号公報、特開平8-208770号公報の如くポリエーテル化合物に不飽和カルボン酸系単量体をグラフト重合した親水性グラフト重合体等が挙げられるが、上記重合体（PC1）又は重合体（PC2）を用いるのが好ましい。尚、重合体（PC1）及び重合体（PC2）は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0092】上記一般式(5)において、 $R^{14}O$ やその好ましい形態としては、上述したオキシアルキレン基 $R^{14}O$ と同様である。また、 R^{15} やその好ましい形態としては、上述した R^1 と同様である。Zとしては、ビニル基、アリル基、メタリル基、3-ブテニル基が好適である。

【0093】上記重合体(PC1)及び重合体(PC2)においては、重合体に含まれるカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)数が0.1~6.0であることが好ましく、重合体におけるカルボキシル基のミリ当量数がこのようになるように、重合体を構成する各構成単位の比率を設定することが好ましい。カルボキシル基のミリ当量数(meq/g)としては、0.2~5.0がより好ましく、0.2~4.5が更に好ましく、0.3~4.0が特に好ましく、0.3~3.5が最も好ましい。

【0094】尚、本発明のセメント混和剤とポリカルボン酸系分散剤(PC)とは、セメント組成物の混練前に予め各々を溶解させた水溶液をセメントに添加してもよく、セメント組成物の混練時に各々の水溶液をセメントに添加してもよく、粉体化した各々の配合物をセメントに添加してもよく、セメント組成物の混練時に各々の粉体化物をセメントに添加してもよく、セメント組成物の混練時にいずれかの水溶液と粉体化物とをセメントに添加してもよい。

【0095】本発明のセメント混和剤中の共重合体

(A)とポリカルボン酸系分散剤(PC)との配合比率、すなわち(共重合体(A)/ポリカルボン酸系分散剤(PC))(質量%)は、併用する本発明のセメント混和剤とポリカルボン酸重合体(PC)との性能バランスによって最適な比率は異なるが、1~99/99~1が好ましく、5~95/95~5がより好ましく、10~90/90~10が更に好ましい。

【0096】本発明のセメント混和剤とポリカルボン酸系分散剤(PC)とを必須成分として含むセメント混和剤と、セメントとの配合割合としては、例えば、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメント質量の0.01~10.0%とすることが好ましい。より好ましくは0.02~5.0%、更に好ましくは0.05~2.0%である。

【0097】上記セメント組成物は、以下の(1)~(20)に例示するような他の公知のセメント添加剤(材)を含有することができる。

(1) 水溶性高分子物質：ポリアクリル酸(ナトリウム)、ポリメタクリル酸(ナトリウム)、ポリマレイン酸(ナトリウム)、アクリル酸・マレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合体；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセ

ルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の非イオン性セルロースエーテル類；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の多糖類のアルキル若しくはヒドロキシアルキル化誘導体の一部又は全部の水酸基の水素原子が、炭素数8~40の炭化水素鎖を部分構造として有する疎水性置換基と、スルホン酸基又はそれらの塩を部分構造として有するイオン性親水性置換基で置換されてなる多糖誘導体；酵母グルカンやキサンタンガム、 β -1,3グルカン類(直鎖状、分岐鎖状の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、パキマン、スクレログルカン、ラミナラン等)等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

【0098】(2) 高分子エマルジョン：(メタ)アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合体等。

(3) 硬化遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピオース、リボース、異性化糖等の単糖類や、二糖、三糖等のオリゴ糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

【0099】(4) 早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

(5) 鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

(6) 油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。

【0100】(7) 脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。

(8) 脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリシノ

レート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等。

(9) オキシアルキレン系消泡剤

【0101】(10) アルコール系消泡剤：オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

(11) アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

(12) リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

(13) 金属石鹸系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

【0102】(14) シリコン系消泡剤：ジメチルシリコン油、シリコンペースト、シリコンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコン油等。

(15) AE 剤：樹脂石鹸、飽和若しくは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS（アルキルベンゼンスルホン酸）、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンシルホネート、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等。

【0103】(16) その他界面活性剤：ドデシルメルカプタン等の分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ドデシルアミン等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有しても良い、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

【0104】(17) 防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

(18) 防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

(19) ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル等。

(20) 膨張材；エトリンガイト系、石炭系等。

【0105】その他の公知のセメント添加剤（材）としては、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、

乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤等を挙げることができる。これら公知のセメント添加剤（材）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0106】上記セメント組成物において、セメント及び水以外の成分についての特に好適な実施形態としては、次の(1)～(8)が挙げられる。

(1) ①本発明のセメント混和剤、及び、②オキシアルキレン系消泡剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、②のオキシアルキレン系消泡剤の配合質量比としては、①のセメント混和剤に対して0.01～20質量%が好ましい。

【0107】(2) ①本発明のセメント混和剤、②分子中に（ポリ）オキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体であるポリカルボン酸系分散剤（PC）、及び、③オキシアルキレン系消泡剤の3成分を必須とする組み合わせ。尚、①のセメント混和剤と②のポリカルボン酸系分散剤（PC）との配合質量比としては、5/95～95/5が好ましく、10/90～90/10がより好ましい。③のオキシアルキレン系消泡剤の配合質量比としては、①のセメント混和剤と②のポリカルボン酸系分散剤（PC）との合計量に対して0.01～20質量%が好ましい。

【0108】(3) ①本発明のセメント混和剤、及び、②材料分離低減剤の2成分を必須とする組み合わせ。材料分離低減剤としては、非イオン性セルロースエーテル類等の各種増粘剤、部分構造として炭素数4～30の炭化水素鎖からなる疎水性置換基と炭素数2～18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖とを有する化合物等が使用可能である。尚、①のセメント混和剤と②の材料分離低減剤との配合質量比としては、10/90～99.99/0.01が好ましく、50/50～99.9/0.1がより好ましい。この組み合わせからなるセメント組成物は、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材として好適である。

【0109】(4) ①本発明のセメント混和剤、及び、②遅延剤の2成分を必須とする組み合わせ。遅延剤としては、グルコン酸（塩）、クエン酸（塩）等のオキシカルボン酸類；グルコース等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール類；アミノトリ（メチレンホスホン酸）等のホスホン酸類等が使用可能である。尚、①のセメント混和剤と②の遅延剤との配合質量比としては、50/50～99.9/0.1が好ましく、70/30～99/1がより好ましい。遅延剤を配合することにより、特に高温時のスランプロス防止性能が改善される。

【0110】(5) ①本発明のセメント混和剤、及び、②促進剤の2成分を必須とする組み合わせ。促進剤としては、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム等の可溶性カルシウム塩類；塩化鉄、塩化マグネシ

ウム等の塩化物類；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩類等が使用可能である。尚、①のセメント混和剤と②の促進剤との配合質量比としては、10/90～99.9/0.1が好ましく、20/80～99/1がより好ましい。

【0111】(6) ①本発明のセメント混和剤、②分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤(S)及び③遅延剤の3成分を必須とする組み合わせ。スルホン酸系分散剤としては、リグニンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、アミノアリールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物等が使用可能であり、遅延剤としては、グルコン酸(塩)、クエン酸(塩)等のオキシカルボン酸類；グルコース等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール類；アミノトリ(メチレンホスホン酸)等のホスホン酸類等が使用可能である。尚、①のセメント混和剤と②の分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤(S)との配合質量比としては、5/95～95/5が好ましく、10/90～90/10がより好ましい。また、①のセメント混和剤と②の分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤(S)との合計量と、③の遅延剤との配合質量比としては、40/60～99.9/0.1が好ましく、60/40～99/1がより好ましい。

【0112】(7) ①本発明のセメント混和剤、②リグニンスルホン酸塩及び③遅延剤の3成分を必須とする組み合わせ。遅延剤としては、グルコン酸(塩)、クエン酸(塩)等のオキシカルボン酸類；グルコース等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール類；アミノトリ(メチレンホスホン酸)等のホスホン酸類等が使用可能であるが、グルコン酸(塩)が好ましい。尚、①のセメント混和剤と②のリグニンスルホン酸塩との配合質量比としては、5/95～95/5が好ましく、10/90～9

＜アルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコールの生成量の測定条件＞

機 種：LC-10 (島津製作所社製)

検出器：示差屈折計(RI) 検出器(商品名：HITACHI 3350 RI MONITOR、日立社製)

溶離液：種類 イオン交換水

流量 1.5 ml/分

カラム：種類 昭和電工社製、商品名「Shodex GF-310」(4.6 × 300 mm)

温度 40℃

【0116】セメント混和剤の製造例において、各単量体の反応率及び得られた共重合体の重量平均分子量は、

＜各原料単量体の反応率測定条件＞

機 種：日本分光社製、Borwin (商品名)

検出器：示差屈折計(RI) 検出器(商品名：HITACHI 3350 RI MONITOR、日立社製)

0/10がより好ましい。また、①のセメント混和剤と②のリグニンスルホン酸塩との合計量と、③の遅延剤との配合質量比としては、40/60～99.9/0.1が好ましく、60/40～99/1がより好ましい。

【0113】(8) ①本発明のセメント混和剤、②リグニンスルホン酸塩及び③遅延剤と、④消泡剤及び/又は⑤AE剤の4成分又は5成分を必須とする組み合わせ。遅延剤としては、グルコン酸(塩)、クエン酸(塩)等のオキシカルボン酸類、グルコース等の糖類、ソルビトール等の糖アルコール類；アミノトリ(メチレンホスホン酸)等のホスホン酸類等が使用可能であるが、グルコン酸(塩)が好ましい。消泡剤としては、オキシアルキレン系消泡剤、シリコーン系消泡剤、脂肪酸エステル系消泡剤等が使用可能であるが、オキシアルキレン系消泡剤が好ましい。尚、①のセメント混和剤と②のリグニンスルホン酸塩との配合質量比としては、5/95～95/5が好ましく、10/90～90/10がより好ましい。また、①のセメント混和剤と②のリグニンスルホン酸塩との合計量と、③の遅延剤との配合質量比としては、40/60～99.9/0.1が好ましく、60/40～99/1がより好ましい。尚、④の消泡剤の配合質量比としては、①のセメント混和剤に対して0.01～20質量%が好ましい。一方、⑤のAE剤の配合質量比としては、セメントに対して0.001～2質量%が好ましい。

【0114】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「%」は「質量%」を、「部」は、「質量部」を意味するものとする。

【0115】不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体の製造例において、副生するアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコールの生成量は、下記の条件で測定した。

下記の条件で測定した。

溶離液：種類 アセトニトリル／0.1%りん酸イオン交換水溶液＝50／50
(容積%)

流量 1.0ml／分

カラム：種類 東ソー社製、「ODS-120T」(商品名)＋「ODS-80Ts」(商品名)各 4.6×250mm

温度 40℃

【0117】

<共重合体の重量平均分子量測定条件>

機 種：Waters LCM1 (商品名、Waters社製)

検出器：示差屈折計(RI)検出器(商品名：Waters410、Waters社製)

溶離液：種類 アセトニトリル／0.05M酢酸ナトリウムイオン交換水溶液＝40／60(容積%)、酢酸でpH6.0に調整

流量 0.6ml／分

カラム：種類 東ソー社製、「TSK-GEL G4000SWXL」(商品名)＋「G3000SWXL」(商品名)＋「G2000SWXL」(商品名)＋「GUARD COLUMN」(商品名)各 7.8×300mm、6.0×40mm

温度 40℃

検量線：ポリエチレングリコール基準

【0118】<製造例1>温度計、攪拌機、窒素及びアルキレンオキシド導入管を備えたステンレス製高圧反応器に不飽和アルコールとして3-メチル-3-ブテン-1-オール234部、付加反応触媒として水酸化ナトリウム3.1部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で120℃まで加熱した。そして、安全圧下で120℃を保持したままエチレンオキシド6418部を反応器内に導入し、アルキレンオキシド付加反応が完結するまでその温度を保持して反応を終了した。得られた反応生成物(以下、M-1と称す)は、3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均50モルのエチレンオキシドが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(以下、IPN-50と称す)と共に、副生成物としてポリアルキレングリコール(ポリエチレングリコール)を含むものであり、ポリエチレングリコールの生成量は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体に対して6.7%であった。

【0119】<製造例2、3>不飽和アルコールと付加反応触媒である水酸化ナトリウムの使用量、アルキレンオキシドの種類及び使用量を表1に示すように変更したこと以外は製造例1と同様にして、不飽和アルコールへのアルキレンオキシド付加反応を行い、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体とポリアルキレングリコールとを含む反応生成物(M-2)～(M-3)を得た。尚、アルキレンオキシド付加反応は全て120℃で行い、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの2種類のアルキレンオキシドを用いた場合は、不飽和アルコールにまずエチレンオキシド全量を付加させた後、次にプロピレンオキシドを付加させるという方法でブロック状付加物を得た。得られた反応生成物における不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体に対する副生ポリアルキレングリコール生成量を表1に示す。

【0120】

【表1】

製造例	反応生成物番号	不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体略号	不飽和アルコール		エチレンオキシド		プロピレンオキシド		水酸化ナトリウム	副生ポリアルキレングリコール	
			種類	使用量(部)	使用量(部)	平均付加モル数	使用量(部)	平均付加モル数		種類	生成量(%)
1	M-1	IPN-50	3-メチル-3-ブテン-1-オール	234	6418	50	—	—	3.1	ポリエチレングリコール	6.7
2	M-2	IPN-100	3-メチル-3-ブテン-1-オール	117	6576	100	—	—	3.1	ポリエチレングリコール	9.4
3	M-3	IPN-50EO3PO	3-メチル-3-ブテン-1-オール	117	3228	50	250	3	1.7	ポリエチレン ポリプロピレングリコール	7.2

【0121】<製造例4>(セメント混和剤(1)の製造)

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水271

部、製造例1で得られた反応生成物(M-1)426.

8部(IPN-50を400部、ポリエチレングリコールを26.8部含有)を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で過酸化水素0.441部とイオン交換水8.37部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸34.0部を反応容器

内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 10.8 部に L-アスコルビン酸 0.571 部及び 3-メルカプトプロピオン酸 1.38 部を溶解させた水溶液を反応容器内に 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は 58% であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明のセメント混和剤（1）を得た。

【0122】＜製造例 5＞（セメント混和剤（2）の製造）

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 271 部、製造例 2 で得られた反応生成物（M-2）437.6 部（IPN-100 を 400 部、ポリエチレングリコールを 37.6 部含有）を仕込み、65℃ に昇温した。反応容器を 65℃ に保った状態で過酸化水素 0.278 部とイオン交換水 5.29 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸 23.1 部を反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 6.85 部に L-アスコルビン酸 0.361 部及び 3-メルカプトプロピオン酸 1.09 部を溶解させた水溶液を反応容器内に 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は 57% であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明のセメント混和剤（2）を得た。

【0123】＜製造例 6＞（セメント混和剤（3）の製造）

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 273 部、製造例 3 で得られた反応生成物（M-3）428.8 部（IPN-50EO3PO を 400 部、ポリエチレンポリプロピレングリコールを 28.8 部含有）を仕込み、65℃ に昇温した。反応容器を 65℃ に保った状態で過酸化水素 0.400 部とイオン交換水 7.60 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸 34.0 部を反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 9.85 部に L-アスコルビン酸 0.518 部及び 3-メルカプトプロピオン酸 1.25 部を溶解させた水溶液を反応容器内に 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は 58% であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明のセメント混和剤（3）を得た。

【0124】＜製造例 7＞（セメント混和剤（4）の製造）

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 276 部、製造例 1 で得られた反応生成物（M-1）426.8 部（IPN-50 を 400 部、ポリエチレングリコールを 26.8 部含有）を仕込み、65℃ に昇温した。反応容器を 65℃ に保った状態で過酸化水素 0.517 部とイオン交換水 9.82 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸 35.0 部と 2-ヒドロキシエチルアクリレート 11.4 部とを反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 12.71 部に L-アスコルビン酸 0.669 部及び 3-メルカプトプロピオン酸 1.61 部を溶解させた水溶液を反応容器内に 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は 58% であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明のセメント混和剤（4）を得た。

【0125】＜製造例 8＞（セメント混和剤（5）の製造）

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 279 部、製造例 1 で得られた反応生成物（M-1）426.8 部（IPN-50 を 400 部、ポリエチレングリコールを 26.8 部含有）及びマレイン酸 41.4 部を仕込み、65℃ に昇温した。反応容器を 65℃ に保った状態で過酸化水素 0.362 部とイオン交換水 6.88 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、イオン交換水 8.90 部に L-アスコルビン酸 0.469 部を溶解させた水溶液を反応容器内に 1 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は 58% であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明のセメント混和剤（5）を得た。

【0126】＜製造例 9＞（セメント混和剤（6）の製造）

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 273 部、製造例 2 で得られた反応生成物（M-2）437.6 部（IPN-100 を 400 部、ポリエチレングリコールを 37.6 部含有）及びマレイン酸 21.8 部を仕込み、65℃ に昇温した。反応容器を 65℃ に保った状態で過酸化水素 0.189 部とイオン交換水 3.58 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、イオン交換水 4.64 部に L-アスコルビン酸 0.244 部

を溶解させた水溶液を反応容器内に 1 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は 57% であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明のセメント混和剤（6）を得た。

【0127】＜製造例 10＞（セメント混和剤（7）の製造）

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 280 部、製造例 1 で得られた反応生成物（M-1）426.8 部（IPN-50 を 400 部、ポリエチレングリコールを 26.8 部含有）及びマレイン酸 34.1 部を仕込み、65℃ に昇温した。反応容器を 65℃ に保った状態で過酸化水素 0.489 部とイオン交換水 9.29 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸 18.0 部を反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 12.04 部に L-アスコルビン酸 0.634 部を溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は 58% であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明のセメント混和剤（7）を得た。

【0128】＜製造例 11＞（セメント混和剤（8）の製造）

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 284 部、製造例 1 で得られた反応生成物（M-1）426.8 部（IPN-50 を 400 部、ポリエチレングリコールを 26.8 部含有）及びマレイン酸 42.7 部を仕込み、65℃ に昇温した。反応容器を 65℃ に保った状態で過酸化水素 0.438 部とイオン交換水 8.32 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート 11.8 部を反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 10.78 部に L-アスコルビン酸 0.567 部を溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は 58% であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明のセメント混和剤（8）を得た。

【0129】＜製造例 12＞（セメント混和剤（9）の製造）

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 187 部、製造例 1 で得られた反応生成物（M-1）426.8 部（IPN-50 を 400 部、ポリエチレングリコールを 26.8 部含有）及び炭素原子数 12~14 の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物（ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系消泡剤）3.78 部を仕込み、65℃ に昇温した。反応容器を 65℃ に保った状態で過酸化水素 0.354 部とイオン交換水 6.72 部とからなる過酸化水素水溶液を添加し

部、製造例 1 で得られた反応生成物（M-1）426.8 部（IPN-50 を 400 部、ポリエチレングリコールを 26.8 部含有）を仕込み、65℃ に昇温した。反応容器を 65℃ に保った状態で過酸化水素 0.354 部とイオン交換水 6.72 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸 24.8 部を反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 8.70 部に L-アスコルビン酸 0.458 部及び 3-メルカプトプロピオン酸 1.38 部を溶解させた水溶液を反応容器内に 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は 65% であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明のセメント混和剤（9）を得た。

【0130】＜製造例 13＞（セメント混和剤（10）の製造）

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 206 部、製造例 1 で得られた反応生成物（M-1）426.8 部（IPN-50 を 400 部、ポリエチレングリコールを 26.8 部含有）を仕込み、65℃ に昇温した。反応容器を 65℃ に保った状態で過酸化水素 0.396 部とイオン交換水 7.53 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸 27.0 部及びメトキシポリエチレングリコールモノアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数 25 個）35.3 部を反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 9.75 部に L-アスコルビン酸 0.513 部及び 3-メルカプトプロピオン酸 1.55 部を溶解させた水溶液を反応容器内に 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は 65% であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明のセメント混和剤（10）を得た。

【0131】＜製造例 14＞（セメント混和剤（11）の製造）

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 187 部、製造例 1 で得られた反応生成物（M-1）426.8 部（IPN-50 を 400 部、ポリエチレングリコールを 26.8 部含有）及び炭素原子数 12~14 の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物（ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系消泡剤）3.78 部を仕込み、65℃ に昇温した。反応容器を 65℃ に保った状態で過酸化水素 0.354 部とイオン交換水 6.72 部とからなる過酸化水素水溶液を添加し

た。次いで、アクリル酸 24.8 部を反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 8.70 部に L-アスコルビン酸 0.458 部及び 3-メルカプトプロピオン酸 1.38 部を溶解させた水溶液を反応容器内に 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は 65% であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明のセメント混和剤（11）を得た。

【0132】＜製造例 15＞（セメント混和剤（12）の製造）

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 279 部、製造例 1 で得られた反応生成物（M-1）426.8 部（IPN-50 を 400 部、ポリエチレングリコールを 26.8 部含有）及びマレイン酸 34.1 部を仕込み、65℃ に昇温した。反応容器を 65℃ に保った状態で過酸化水素 0.334 部とイオン交換水 6.34 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数 25 個）23.5 部を反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 8.21 部に L-アスコルビン酸 0.432 部を溶解させた水溶液を反応容器内に 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は 65% であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明のセメント混和剤（12）を得た。

【0133】＜製造例 16＞（比較セメント混和剤（1）の製造）

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 198 部、3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均 10 モルのエチレンオキシドが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（ポリアルキレングリコール含まず）400 部を仕込み、65℃ に昇温した。反応容器を 65℃ に保った状態で過酸化水素 11.54 部とイオン交換水 103.9 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸 250.7 部を反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 134.5 部に L-アスコルビン酸 14.94 部及び 3-メルカプトプロピオン酸 4.50 部を溶解させた水溶液を反応容器内に 3.5 時間かけて滴下した。その

後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は 60% であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、比較セメント混和剤（1）を得た。

【0134】＜製造例 17＞（比較セメント混和剤（2）の製造）

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 1715 部を仕込み、65℃ に昇温した。反応容器を 65℃ に保った状態で過酸化水素 0.308 部とイオン交換水 5.85 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、マレイン酸 32.2 部、及び、イオン交換水 100 部と 3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均 50 モルのエチレンオキシドが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（ポリアルキレングリコール含まず）400 部との混合物を、それぞれ反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 7.58 部に L-アスコルビン酸 0.399 部を溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は 20% であった。その後、反応溶液の一部を取り出して重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、比較セメント混和剤（2）を得た。

【0135】＜製造例 18＞（比較セメント混和剤（3）の調製）

上記の製造例 17 で合成した中和前の反応溶液 100 部に対して、ポリエチレングリコール（重量平均分子量 20000）を 5.92 部の割合で配合した後、水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、比較セメント混和剤（3）を調製した。

【0136】各製造例における、各原料単量体の反応率（%）及び得られた混和剤に含まれる共重合体の分析結果〔共重合組成比（質量%）、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量（モル%）、未中和型共重合体換算のカルボン酸量（meq/g）、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量（%）、中和型共重合体に対するアルケニル基を有しない非重合性のポリアルキレングリコールの含有量（%）〕を表 2 に示す。

【0137】

【表 2】

混和剤	各単量体の反応率 (%)	共重合体組成比 (%)	AO体 由来 構成単位 (%)	中和型 換算 カルボン酸量 (mg/g)	重量平均 分子量	AO体 含有量 (%) * 1	ポリアルキレン グリコール 含有量 (%) * 2
	AO体/AA/MA/その他	AO体/AA/MA/その他					
セメント混和剤 (1)	94.5/98.0/0.0/0.0	91.9/8.1/0.0/0.0	26.3	1.13	28500	5.2	6.4
セメント混和剤 (2)	89.5/97.0/0.0/0.0	94.1/5.9/0.0/0.0	20.4	0.82	36000	10.9	9.7
セメント混和剤 (3)	69.8/94.5/0.0/0.0	89.7/10.3/0.0/0.0	20.3	1.43	23700	37.6	9.0
セメント混和剤 (4)	92.3/98.5/0.0/HEA 98.0	89.0/8.3/0.0/HEA 2.7	21.9	1.15	27000	7.2	6.3
セメント混和剤 (5)	88.5/0.0/87.0/0.0	90.8/0.0/9.2/0.0	33.3	1.59	26300	11.4	6.6
セメント混和剤 (6)	79.2/0.0/75.4/0.0	95.1/0.0/4.9/0.0	33.2	0.85	33500	24.5	11.1
セメント混和剤 (7)	90.0/98.0/91.5/0.0	88.1/4.3/7.6/0.0	23.4	1.92	29000	9.4	6.3
セメント混和剤 (8)	89.5/0.0/90.0/HEA 97.4	87.8/0.0/9.4/HEA 2.8	26.7	1.62	28600	9.9	6.3
セメント混和剤 (9)	88.0/98.0/0.0/0.0	93.5/6.5/0.0/0.0	31.3	0.90	29500	12.5	7.0
セメント混和剤 (10)	93.5/98.5/0.0/PGA25 99.0	85.9/6.1/0.0/PGA25 8.0	29.0	0.85	34000	5.9	6.0
セメント混和剤 (11)	88.4/98.2/0.0/0.0	93.5/6.5/0.0/0.0	31.3	0.90	30000	12.0	7.0
セメント混和剤 (12)	89.0/0.0/91.0/PGA25 97.0	86.8/0.0/7.6/PGA25 5.6	25.1	1.31	32500	10.4	7.3
比較セメント混和剤 (1)	98.8/99.8/0.0/0.0	61.2/38.8/0.0/0.0	17.8	5.38	38500	0.7	0.0
比較セメント混和剤 (2)	41.0/0.0/53.5/0.0	90.5/0.0/9.5/0.0	32.6	1.64	9800	125.7	0.0
比較セメント混和剤 (3)	41.0/0.0/53.5/0.0	90.5/0.0/9.5/0.0	32.6	1.64	9800	125.7	70.0

【0138】表2においては、下記の略号を用いた。

AO体：不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体

MA：マレイン酸

AA：アクリル酸

HEA：2-ヒドロキシエチルアクリレート

PGA25：メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数25個）

*1及び*2は、いずれも中和型共重合体に対する含有量である。

【0139】＜コンクリート試験A＞上記の製造例で得られた本発明のセメント混和剤（1）～（12）及び比較セメント混和剤（1）～（3）を用いてコンクリート組成物を調製し、下記1）～3）の方法でスランプフロー値の経時変化、拡がり速度及び空気量を測定した。結果を表3に示す。

【0140】コンクリート組成物の調製は、次のようにして行った。まず、細骨材（大井川水系産陸砂）658 kg/m³を50L強制式パン型ミキサーにより10秒間混練した後、セメント（太平洋セメント社製普通ポルトランドセメント）580 kg/m³を加えて10秒間混練した。その後、初期のスランプフロー値が600±50 mmとなる量のセメント混和剤を含む水道水174 kg/m³を加えて150秒間混練した。その後、更に、粗骨材（青梅産砕石）895 kg/m³を加えて90秒間混練して、コンクリート組成物を得た。尚、コンクリート組成物中の気泡がコンクリート組成物の流動性に及ぼす影響を避けるために、実施例1～10、12及び比較例1～3においては、市販のオキシアルキレン系

消泡剤（商品名「サーフィノール440」、日信化学工業社製、アセチレンアルコールにアルキレンオキシドを

付加重合させたアセチレンエーテル類に相当）を用いて、空気量が2.0±0.5容積%となるように調整した。一方、セメント混和剤（11）を用いた実施例11では、上記オキシアルキレン系消泡剤を用いずにコンクリート組成物を混練した。尚、水/セメント比（質量比）＝0.30、細骨材率〔細骨材/（細骨材＋粗骨材）〕（容積比）＝0.424であった。セメントに対するセメント混和剤の使用量（セメントに対するセメント混和剤中の固形分〔不揮発分〕の量）（質量%）及びセメントに対するセメント混和剤中の共重合体の量（質量%）は表3に示す。尚、セメント混和剤中の固形分〔不揮発分〕は、適量のセメント混和剤を130℃で加熱乾燥することにより揮発成分を除去して測定し、セメントと配合する際に所定量の固形分〔不揮発分〕が含まれるように混和剤を計量して使用した。

【0141】1）スランプフロー値の経時変化；JIS-A-1101に準じて測定した。

2）拡がり速度（コンクリート組成物の粘性低下の効果の評価試験法）；初期のスランプフロー値の測定の際に、スランプコーンを引き上げてからフロー値500 mmに達するまでに要する時間を測定し、この時間を拡がり速度（秒）とした。尚、この時間の短いもののほど、高シェア下での粘性低減効果が優れていることを示す。

3）空気量；JIS-A-1128に準じて測定した。

【0142】

【表3】

	混和剤	混和剤の量 /セメント (%)	共重合体の量 /セメント (%)	AO体の量 /セメント (%)	ポリアルキレン グリコールの量 /セメント (%)	スランプフロー値 (mm)			拡がり 速度 (秒)	空気量 (容積%)
						5分後	60分後	90分後		
実施例 1	セメント混和剤 (1)	0.220	0.1972	0.0103	0.0125	830	520	397	9.8	2.1
実施例 2	セメント混和剤 (2)	0.220	0.1825	0.0198	0.0177	620	515	400	9.3	1.8
実施例 3	セメント混和剤 (3)	0.280	0.1910	0.0718	0.0171	615	545	460	8.3	2.3
実施例 4	セメント混和剤 (4)	0.220	0.1938	0.0140	0.0122	590	628	435	9.0	1.9
実施例 5	セメント混和剤 (5)	0.240	0.2033	0.0232	0.0135	580	510	395	10.7	2.0
実施例 6	セメント混和剤 (6)	0.260	0.1918	0.0470	0.0212	517	550	418	11.2	1.9
実施例 7	セメント混和剤 (7)	0.230	0.1988	0.0187	0.0125	625	545	403	10.2	1.8
実施例 8	セメント混和剤 (8)	0.240	0.2064	0.0205	0.0131	610	555	446	10.5	2.2
実施例 9	セメント混和剤 (9)	0.240	0.2009	0.0251	0.0140	605	515	405	10.0	1.9
実施例 10	セメント混和剤 (10)	0.230	0.2055	0.0120	0.0124	610	560	490	9.6	2.1
実施例 11	セメント混和剤 (11)	0.240	0.2000	0.0241	0.0159	600	505	400	9.8	2.3
実施例 12	セメント混和剤 (12)	0.260	0.2226	0.0232	0.0141	590	540	465	10.8	2.2
比較例 1	比較セメント混和剤 (1)	0.230	0.2285	0.0015	0.0000	605	213	200	22.0	2.1
比較例 2	比較セメント混和剤 (2)	0.530	0.2348	0.2952	0.0000	630	480	300	14.5	2.3
比較例 3	比較セメント混和剤 (3)	0.700	0.2367	0.2975	0.1657	615	490	320	13.8	1.7

【0143】表3において、混和剤の使用量/セメント (%)とは、セメントに対するセメント混和剤中の固形分(不揮成分)の量(質量%)である。

【0144】表3から、比較セメント混和剤(1)を用いた場合は、スランプフロー値の経時変化が著しく大きく、拡がり速度が著しく遅いことがわかる。一方、比較セメント混和剤(2)又は(3)を用いた場合は、所定のスランプフロー値を得るための添加量が多く、スランプフロー値の経時変化が大きく、拡がり速度が遅いことがわかる。これに対し、本発明のセメント混和剤を用いた場合はいずれも、スランプフロー値の経時変化が小さく、拡がり速度も速いことから、コンクリート組成物の経時での流動性の低下が少なく、かつ高シェア下での粘性低減効果に優れていることがわかる。更に、オキシ

アルキレン系消泡剤の存在下で重合反応を行ったセメント混和剤(11)を用いた実施例11では、コンクリート組成物の混練時に更に消泡剤を添加することなく、空気量が所定の範囲内のコンクリート組成物が得られたことがわかる。

【0145】<ポリカルボン酸系分散剤(PC)>分子中に(ポリ)オキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体であるポリカルボン酸系分散剤(PC)は、下記の共重合体を用いた。

共重合体(PC1-1):メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数6個)とメタクリル酸ナトリウムとの質量比75/25の共重合体、重量平均分子量12000、共重合体に含まれるカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数=2.44 (meq/g)

共重合体(PC1-2):メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数100個)とメタクリル酸ナトリウムとの質量比95/5の共重合体、重量平均分子量53000、共重

重合体に含まれるカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数=0.47 (meq/g)

共重合体(PC2-1):メトキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル(エチレンオキシドの平均付加モル数40個)とマレイン酸ジナトリウムとの質量比90/10の共重合体、重量平均分子量18000、共重合体に含まれるカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数=1.29 (meq/g)

共重合体(PC2-2):ポリエチレングリコールモノメタリルエーテル(エチレンオキシドの平均付加モル数100個)とアクリル酸ナトリウムとの質量比95/5の共重合体、重量平均分子量48000、共重合体に含まれるカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数=0.54 (meq/g)

【0146】<コンクリート試験A>上記の製造例で得られた本発明のセメント混和剤(5)、(9)及び上記のポリカルボン酸系分散剤(PC)を用い、これらを配合して添加したコンクリートを調製し、コンクリート試験を行った。コンクリート組成物の調製条件及び試験条件は、上記のコンクリート試験Aと同一である。尚、各配合において、市販のオキシアルキレン系消泡剤(商品名「サーフィノール440」、日信化学工業社製、アセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類に相当)を用いて、空気量が2.0±0.5容積%となるように調整した。試験結果とセメントに対する各セメント混和剤及び各ポリカルボン酸系分散剤の添加量(共重合体の添加量)は、表4に示す。

【0147】

【表4】

	混和剤			ポリカルボン酸系分散剤 (PC)		配合比 (%)		スランブフロー値 (mm)			拡がり速度 (秒)	空気量 (容積%)
	種類	混和剤の量 / セメント (%)	共重合体 (A) の量 / セメント (%)	種類	分散剤の量 / セメント (%)	共重合体 (A)	ポリカルボン酸系分散剤	5分後	60分後	90分後		
実施例 13	セメント混和剤 (5)	0.180	0.153	PC1-1	0.060	71.8	28.2	615	570	515	10.2	2.1
実施例 14	セメント混和剤 (5)	0.180	0.153	PC1-2	0.060	71.8	28.2	610	560	503	11.3	2.3
実施例 15	セメント混和剤 (5)	0.180	0.153	PC2-1	0.060	71.8	28.2	580	530	453	11.0	1.8
実施例 16	セメント混和剤 (5)	0.180	0.153	PC2-2	0.060	71.8	28.2	600	545	478	10.9	1.9
実施例 17	セメント混和剤 (9)	0.180	0.161	PC1-1	0.060	71.5	28.5	620	580	525	9.5	2.2
実施例 18	セメント混和剤 (9)	0.180	0.161	PC1-2	0.060	71.5	28.5	615	570	510	10.7	2.0
実施例 19	セメント混和剤 (9)	0.180	0.161	PC2-1	0.060	71.5	28.5	608	545	460	10.5	1.9
実施例 20	セメント混和剤 (9)	0.180	0.151	PC2-2	0.060	71.5	28.5	610	555	480	10.1	1.7

【0148】表4から、本発明のセメント混和剤 (5)、(9) と上記のポリカルボン酸系分散剤 (PC) とを配合して用いた実施例 13～20 のいずれにおいても、本発明のセメント混和剤 (5)、(9) をそれぞれ単独で用いた実施例 5 及び 9 (表3) の場合と比べて、スランブフロー値の経時変化が小さく、水/セメント比 (質量比) = 0.30 という高減水率領域においても初期分散性とスランブロス防止性とのバランスが優れていることがわかる。

【0149】<スルホン酸系分散剤 (S)>分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤 (S) は、下記の市販品を用いた。

(S-1) ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物: マイティ 150 (商品名、花王社製)

(S-2) リグニンスルホン酸塩: ポゾリス No. 8 (商品名、ポゾリス物産社製)

【0150】<コンクリート試験 B>上記の製造例で得られた本発明のセメント混和剤 (5)、(9) 及び上記のスルホン酸系分散剤を用い、これらをそれぞれ単独で又は配合して添加したコンクリートを調製し、コンクリート試験を行った。セメントとしてロット番号の異なる 3 種類 (X、Y、Z) の太平洋セメント社製普通ポルトランドセメント、細骨材として大井川水系産陸砂、粗骨材として青梅産碎石、混練水として水道水を用い、下記の 2 種類の配合 B-1、配合 B-2 でコンクリート組成物を調製した。尚、コンクリート組成物の温度が 20℃ の試験温度になるように、試験に使用する材料、強制式パン型ミキサー、測定器具類を上記の試験温度雰囲気下で調湿し、混練及び各測定は上記の試験温度雰囲気下で行った。尚、コンクリート組成物中の気泡がコンクリート組成物の流動性に及ぼす影響を避けるために、必要に応じて市販のオキシアルキレン系消泡剤 (商品名「サーフィノール 440」、日信化学工業社製、アセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類に相当) を用い、空気量が 1.0 ± 0.3% となるように調製した。

【0151】(配合 B-1) セメント: 320 kg/m³、水: 176 kg/m³、細骨材: 822 kg/m³、粗骨材: 892 kg/m³、細骨材率 (細骨材/細粗骨

材+粗骨材) (容積比): 48%、水/セメント比 (質量比) = 0.55

(配合 B-2) セメント: 473 kg/m³、水: 189 kg/m³、細骨材: 722 kg/m³、粗骨材: 884 kg/m³、細骨材率 (細骨材/細粗骨材+粗骨材) (容積比): 45%、水/セメント比 (質量比) = 0.40

【0152】上記条件下に強制式パン型ミキサーを用いて混練時間 2 分間でコンクリートを製造し、スランブ値、フロー値及び空気量を測定した。尚、スランブ値、フロー値及び空気量の測定は、日本工業規格 (JIS-A-1101、1128) に準拠して行った。ロット番号の異なる 3 種類 (X、Y、Z) のセメントを用いた分散性の比較試験を行う場合、配合 B-1 ではセメント X を用いた場合に混練開始 5 分後のスランブ値が 18.0 ~ 19.0 cm になるセメント混和剤の添加量で比較し、配合 B-2 ではセメント X を用いた場合に混練開始 5 分後のフロー値が 600 ~ 650 mm になるセメント混和剤の添加量で比較した。尚、上記の製造例で得られた各セメント混和剤水溶液及び上記のスルホン酸系分散剤水溶液中の固形分 [不揮発成分] は、各水溶液を適量計量して 130℃ で加熱乾燥することにより揮発成分を除去して測定し、セメントと配合する際に所定量の固形分 [不揮発成分] が含まれるようにセメント混和剤水溶液を計量して使用した。試験結果とセメントに対する各セメント混和剤及び各スルホン酸系分散剤の添加量は、表 5 及び 6 に示す。表 5 及び 6 において、「共重合体 (A) (固形分)」は、共重合体を含む各セメント混和剤水溶液中の共重合体以外の不揮発性の成分、すなわち、不揮発性の未反応の単量体及びアルケニル基を有しない非重合性のポリアルキレングリコールをも含む固形分 [不揮発成分] 量に相当し、「共重合体 (A) (純分)」は、共重合体のみの固形分 [不揮発成分] 量に相当し、「合計」は、上記「共重合体 (A) (固形分)」とスルホン酸系分散剤水溶液中の固形分量との合計量である。

【0153】

【表 5】

	コンクリート 配合	配合	固形分添加量 (質量%) / セメント			共重合体 (A) (純分) 添加量 (質量%) / セメント	配合比 (%)		スランプ値 (cm)		
			共重合体 (A) (固形分)	スルホン酸 系分散剤	合計		共重合体 (A) (純分)	スルホン酸 系分散剤	セメント X	セメント Y	セメント Z
実施例 21	B-1	セメント混和剤 (5) + S-1	0.11	0.08	0.19	0.082	53.5	46.5	18.3	17.7	18.0
実施例 22	B-1	セメント混和剤 (9) + S-1	0.10	0.08	0.18	0.085	51.4	48.6	18.5	17.7	18.3
実施例 23	B-1	セメント混和剤 (5) + S-2	0.11	0.10	0.21	0.082	47.9	52.1	18.5	17.9	18.1
実施例 24	B-1	セメント混和剤 (9) + S-2	0.10	0.10	0.20	0.085	45.9	54.1	18.7	18.0	19.5
比較例 4	B-1	混和剤 (5)	0.14	—	0.14	0.117	100.0	0.0	18.1	16.6	19.8
比較例 5	B-1	混和剤 (9)	0.13	—	0.13	0.110	100.0	0.0	18.8	17.0	20.7
比較例 6	B-1	S-1	—	0.30	0.30	—	0.0	100.0	18.3	18.1	18.5
比較例 7	B-1	S-2	—	0.35	0.35	—	0.0	100.0	18.3	18.0	18.5

【0154】

【表 6】

	コンクリート 配合	配合	固形分添加量 (質量%) / セメント			共重合体 (A) (純分) 添加量 (質量%) / セメント	配合比 (%)		フロー値 (mm)		
			共重合体 (A) (固形分)	スルホン酸 系分散剤	合計		共重合体 (A) (純分)	スルホン酸 系分散剤	セメント X	セメント Y	セメント Z
実施例 25	B-2	セメント混和剤 (5) + S-1	0.14	0.20	0.34	0.117	35.9	63.1	618	583	656
実施例 26	B-2	セメント混和剤 (9) + S-1	0.13	0.20	0.33	0.110	35.5	64.5	627	588	664
実施例 27	B-2	セメント混和剤 (5) + S-2	0.14	0.30	0.44	0.117	28.1	71.9	602	568	635
実施例 28	B-2	セメント混和剤 (9) + S-2	0.13	0.30	0.43	0.110	26.9	73.1	614	577	666
比較例 8	B-2	混和剤 (5)	0.18	—	0.18	0.151	100.0	0.0	619	522	717
比較例 9	B-2	混和剤 (9)	0.16	—	0.16	0.136	100.0	0.0	630	563	728
比較例 10	B-2	S-1	—	0.70	0.70	—	0.0	100.0	606	593	618
比較例 11	B-2	S-2	—	1.00	1.00	—	0.0	100.0	415	410	422

【0155】表 5 及び表 6 から、本発明のセメント混和剤 (5)、(9) のいずれも、これらを単独で用いた場合は、添加量は少ないがセメントのロット No. による分散性の振れが大きかった。他方、分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤 (S) に相当する分散剤 (S-1) 又は (S-2) を単独で用いた場合は、セメントのロット No. による分散性の振れは小さかったが、水/セメント比が低くなると急激に分散に必要な添加量が増加した。しかしながら、上記の本発明のセメント混和剤とスルホン酸系分散剤とを配合して用いた実施例 21 ~ 28 のいずれにおいても、少ない添加量で十分な分散性が得られ、かつセメントのロット No. による分散性の振れは小さく、安定した分散性能を発揮することができた。

【0156】＜その他の添加剤＞更に、その他の添加剤として下記の添加剤を用いた。

- ・遅延剤：グルコン酸ナトリウム
- ・AE 剤：ピンソール W (商品名、樹脂石鹼系、山宗化学社製)
- ・消泡剤-1：オキシアルキレン系消泡剤、サーフィノール 440 (商品名、アセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類、日信化学工業社製)
- ・消泡剤-2：オキシアルキレン系消泡剤、炭素原子数

12 ~ 14 の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物 (エチレンオキシド平均付加モル数 9、プロピレンオキシド平均付加モル数 5)

・消泡剤-3：オキシアルキレン系消泡剤、ラウリルアミンへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物 (エチレンオキシド平均付加モル数 4、プロピレンオキシド平均付加モル数 8)

【0157】＜コンクリート試験 B＞上記の製造例で得られた本発明のセメント混和剤 (5)、(9)、上記のリグニンスルホン酸塩 (S-2) 及び上記のその他の添加剤を用い、これらを配合して添加したコンクリートを調製し、コンクリート試験を行った。コンクリート組成物の調製条件及び試験条件は、上記のコンクリート試験 B と同一である。尚、セメントは上記の太平洋セメント社製普通ポルトランドセメント (ロット番号 X) を用いた。試験結果と各添加剤の添加量は、表 7 及び表 8 に示す。尚、表中、セメント混和剤、リグニンスルホン酸塩 (S-2)、遅延剤及び AE 剤の添加量はセメントに対する各固形分の添加量 (質量%) を示し、消泡剤の添加量は、セメント混和剤の固形分に対する添加量 (質量%) を示す。

【0158】

【表 7】

	コンクリート 配合	混和剤			リグニン スルホン酸塩 の量 /セメント	遅延剤の量 /セメント(%)	配合比(%)			AE剤の量 /セメント(%)	消泡剤		スランブ値 (cm) (5分後)	空気量 (容積%)
		種類	混和剤 の量 /セメント(%)	共重合体 (A)の量 /セメント(%)			共重合体 (A)	リグニン スルホン酸塩	遅延剤		種類	消泡剤の量 /セメント 混和剤(%)		
実施例28	B-1	セメント混和剤(5)	0.120	0.100	0.050	0.080	43.6	21.7	34.7	0.03	消泡剤-1	1.0	18.0	5.0
実施例30	B-1	セメント混和剤(5)	0.120	0.100	0.050	0.080	43.6	21.7	34.7	0.03	消泡剤-2	6.0	18.6	5.8
実施例31	B-1	セメント混和剤(5)	0.120	0.100	0.050	0.080	43.6	21.7	34.7	0.03	消泡剤-3	4.0	18.3	5.2
実施例32	B-1	セメント混和剤(9)	0.110	0.093	0.050	0.080	41.8	22.4	35.8	0.03	消泡剤-1	0.5	18.5	5.1
実施例33	B-1	セメント混和剤(9)	0.110	0.093	0.050	0.080	41.8	22.4	35.8	0.03	消泡剤-2	6.0	18.9	5.9
実施例34	B-1	セメント混和剤(9)	0.110	0.093	0.050	0.080	41.8	22.4	35.8	0.03	消泡剤-3	4.0	18.7	5.3

【0159】

【表8】

	コンクリート 配合	混和剤			リグニン スルホン酸塩 の量 /セメント	遅延剤の量 /セメント(%)	配合比(%)			AE剤の量 /セメント(%)	消泡剤		フロー値 (mm) (5分後)	空気量 (容積%)
		種類	混和剤 の量 /セメント(%)	共重合体 (A)の量 /セメント(%)			共重合体 (A)	リグニン スルホン酸塩	遅延剤		種類	消泡剤の量 /セメント 混和剤(%)		
実施例35	B-2	セメント混和剤(6)	0.150	0.128	0.200	0.120	28.2	44.9	26.9	0.03	消泡剤-1	0.8	605	5.1
実施例36	B-2	セメント混和剤(9)	0.150	0.128	0.200	0.120	28.2	44.9	26.9	0.03	消泡剤-2	5.0	628	5.7
実施例37	B-2	セメント混和剤(5)	0.150	0.128	0.200	0.120	28.2	44.9	26.9	0.03	消泡剤-3	3.0	613	5.4
実施例38	B-2	セメント混和剤(6)	0.140	0.119	0.200	0.120	27.0	45.8	27.4	0.03	消泡剤-1	0.5	625	5.0
実施例39	B-2	セメント混和剤(9)	0.140	0.119	0.200	0.120	27.0	45.8	27.4	0.03	消泡剤-2	5.0	637	5.6
実施例40	B-2	セメント混和剤(9)	0.140	0.119	0.200	0.120	27.0	45.8	27.4	0.03	消泡剤-3	3.0	830	5.5

【0160】表7及び8から、本発明のセメント混和剤(5)、(9)に、それぞれ上記のリグニンスルホン酸塩(S-2)及び上記のその他の添加剤を配合したコンクリートは、いずれも、十分な分散性が得られ、かつ空気量を、耐凍結融解性を得るのに必要な5~6%の範囲に調整することができた。

【0161】

【発明の効果】本発明のセメント混和剤は、高い分散性

30

とスランブロス防止性とを発揮するとともに、粘性低減性をも発揮し、しかも高減水率領域においてもこれらの特性を十分に有するものである。また、本発明のセメント混和剤を配合したセメント組成物によれば、ポンプ圧送が容易でワーカビリティが優れたコンクリートが得られることから、作業性並びに施工上の障害を改善することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

28/02

C08F290/06

// C04B103:32

識別記号

F I

28/02

C08F290/06

C04B103:32

テーマコード (参考)

- (72) 発明者 枚田 健
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内
- (72) 発明者 宇野 亨
神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 株
式会社日本触媒内
- (72) 発明者 恩田 義幸
神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 株
式会社日本触媒内

Fターム(参考) 4G012 PB29 PB31 PB32 PB36 PC02
PC03
4J027 AC02 AC03 AC04 AC06 AC07
AJ01 BA04 BA05 BA06 BA07
BA09 BA13 BA14 BA17 BA19
BA24 BA26 BA29 CB02 CB09
CD00